Utjecaj atomskih i molekularnih plinova na laserski proizvedene plazme

Bišćan, Marijan

Doctoral thesis / Disertacija

2013

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:025132

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Marijan Bišćan

UTJECAJ ATOMSKIH I MOLEKULARNIH PLINOVA NA LASERSKI PROIZVEDENE PLAZME

DOKTORSKI RAD

Zagreb, prosinac 2013.



UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

Marijan Bišćan

INFLUENCE OF ATOMIC AND MOLECULAR GASES ON LASER PRODUCED PLASMAS

DOCTORAL THESIS

Zagreb, December 2013



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Marijan Bišćan

UTJECAJ ATOMSKIH I MOLEKULARNIH PLINOVA NA LASERSKI PROIZVEDENE PLAZME

DOKTORSKI RAD

Mentor:
dr. sc. Slobodan Milošević

Zagreb, prosinac 2013.



UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

Marijan Bišćan

INFLUENCE OF ATOMIC AND MOLECULAR GASES ON LASER PRODUCED PLASMAS

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
dr. sc. Slobodan Milošević

Zagreb, December 2013

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet, Fizički odsjek
Sveučilišni poslijediplomski studij prirodnih znanosti
Fizika - smjer Atomska i molekulska fizika

Doktorska disertacija

UTJECAJ ATOMSKIH I MOLEKULARNIH PLINOVA NA LASERSKI PROIZVEDENE PLAZME

Marijan Bišćan, dipl. inž. fizike

Institut za fiziku, Zagreb

Mentor: dr. sc. Slobodan Milošević, Institut za fiziku

Disertacija se bavi laserski proizvedenim plazmama te njihovom karakterizacijom posredstvom optičke emisijske i apsorpcijske spektroskopije. Ove plazme, prisutne u različitim područjima tehničkih i prirodnih znanosti, predstavljaju važan objekt istraživanja zbog mnogobrojnih primjena te neriješenih problema. Istraživanja opisana u ovoj disertaciji usmjerena su na nekoliko čimbenika koji utječu na nastanak plazme i procese koji se u njoj odvijaju. Proučavan je utjecaj vrste i tlaka pozadinskog plina, a koji utječu na kemiju i dinamiku širenja plazme, te energije lasera i sastava mete koji zajedno definiraju raspodjelu temperature unutar mete i njeno isparavanje. Osim eksperimentalnih mjerenja, radi potpunije analize načinjena je usporedba s teorijskim modelima. Dobiveni podaci mogu se upotrijebiti u području laserske depozicije te kemijske analize uzoraka.

(113 stranica, 61 slika, 7 tablica, 113 literarnih navoda, 1 prilog, jezik izvornika: hrvatski)

Ključne riječi: laserski proizvedena plazma, optička spektroskopija, metastabilni atomi
Datum obrane: 19. 12. 2013.
Povjerenstvo za obranu:

1. prof. dr. sc. Damir Veža (Predsjednik povjerenstva), Prirodoslovno-matematički fakultet, Fizički odsjek
2. dr. sc. Slobodan Milošević (Mentor), Institut za fiziku, Zagreb
3. dr. sc. Rober Beuc, Institut za fiziku, Zagreb

Rad je pohranjen u Središnjoj knjižnici za fiziku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, Bijenička cesta 32.

University of Zagreb
Faculty of Science, Department of Physics
Postgraduate study in Atomic and Molecular Physics

Ph.D. Thesis

INFLUENCE OF ATOMIC AND MOLECULAR GASES ON LASER PRODUCED PLASMAS

Marijan Bišćan, dipl. inž. fizike

Institute of Physics, Zagreb

Supervisor: Dr. sc. Slobodan Milošević, Institute of Physics, Zagreb

This dissertation deals with laser produced plasmas and their characterization by means of optical emission and absorption spectroscopy. These plasmas, today present in different areas of engineering and natural sciences, are interesting for the research due to their numerous applications as well as many open questions about their properties. Here, the research is focused towards the influence of several factors on the production of plasma.

It was found that argon gas leads to stronger optical emission while the helium gas leads to more uniform plasma composition over larger pressure range together with lower ionization degree. Moreover, from absorption line shapes it can be concluded that surrounding excited gas motion is thermal, while motion of ablated atoms has preferential direction. Comparing different ablation targets, aluminium was found to give the highest yield of metastable helium. By comparing measured and simulated line shapes it was found that plasma expansion can be simulated using a simple model which takes into account only a few simple parameters. The ratio of forward and backward moving particles was measured to be $\approx 10\%$.

(113 pages, 61 figures, 7 tables, 113 references, 1 appendix, original in: Croatian)

Keywords: laser produced plasma, optical spectroscopy, metastable atoms
Date of thesis defense: 19. 12. 2013.
Thesis committee:

1. prof. dr. sc. Damir Veža (Committee Chair), Faculty of Science, Department of Physics
2. dr. sc. Slobodan Milošević (Supervisor), Institute of Physics, Zagreb
3. dr. sc. Robert Beuc, Institute of Physics, Zagreb

Thesis is deposited in Central Physics Library, Faculty of Science, Physics Department, Bijenička cesta 32.

Ovaj doktorski rad izrađen je na Institutu za fiziku u Zagrebu u Laboratoriju za lasersku spektroskopiju hladne plazme pod mentorstvom dr. sc. Slobodana Miloševića u sklopu MZOŠ projekta: Laserska spektroskopija hladne plazme za obradu materijala (035-0352851-2856).

Posvećeno za mnoge

Sadržaj

1 Uvod **1**

2 Laserski proizvedena plazma **5**
2.1 Procesi na meti . . . 5
2.2 Procesi u plazmi . . . 7
2.2.1 Interakcija plazme s laserom . . . 9

3 Metode mjerenja **11**
3.1 Laserska apsorpcijska spektroskopija u optičkom rezonatoru . . . 13
3.2 Vremenski razlučiva emisijska spektroskopija . . . 23

4 Teorijska razmatranja **25**
4.1 Spektar dvoatomnih molekula . . . 25
4.1.1 Teorijska pozadina . . . 25
4.1.2 Usporedba s eksperimentom . . . 29

5 Rezultati **33**
5.1 LPP željeza . . . 33
5.1.1 Mjerenja apsorpcije iznad mete . . . 36
5.1.2 Detekcija Fe raspršenog unazad . . . 38
5.1.3 Utjecaj tlaka . . . 42
5.2 Metastabilni helij u LPP . . . 45
5.2.1 Nastajanje metastabilnog helija . . . 52
5.2.2 Deeksitacija metastabilnog helija . . . 52
5.2.3 Metastabilni helij i različite mete . . . 54
5.3 LPP galij-arsenida . . . 56
5.3.1 Optička emisija arsena . . . 60
5.3.2 Optička emisija galija . . . 63
5.4 LIBS kovanica . . . 68
5.4.1 Stratigrafska mjerenja . . . 71
5.4.2 Korelacija sastava mete i emisijskog spektra . . . 75

6 Zaključak **79**

A Prilog **83**
A.1 CRDS-master . . . 83
A.1.1 Osciloskop Hameg1508-2 . . . 83
A.1.2 Način mjerenja . . . 84
A.1.3 Analiza mjerenja . . . 86
A.2 Dvoatomne molekule - računalni program . . . 87

Reference **93**

Curriculum Vitae **105**

Popis publikacija **107**

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom **109**

Sažeci u zbornicima skupova **111**

1 Uvod

Laserski proizvedene plazme (engl. *laser produced plasmas*) ili LPP stare su gotovo koliko i sami laseri. S povećanjem snage i dostupnosti laserskih sustava povećao se kako opseg istraživanja tako i područje primjena u ostalim granama znanosti te industriji [1–3]. Ovisno o snazi laserskog sustava, plazme je moguće proizvoditi iz plinova, tekućina i krutina [4–8]. Sama plazma se od ostalih stanja materije razlikuje po većoj razini ionizacije što za posljedicu ima postojanje dugodosežne elektromagnetske interakcije koja utječe na kolektivno ponašanje čestica plazme. Općenito, plazme se mogu podijeliti na vruće i hladne te termalne i netermalne. Vruće plazme karakterizirane su vrlo visokim temperaturama (iznad 10^6 K) kako elektrona tako i teških čestica (neutrala i iona) [9]. S druge strane, hladne plazme često su karakterizirane visokim temperaturama elektrona, ali niskim temperaturama teških čestica. Razlika između termalnih i netermalnih plazmi leži u jakosti prijenosa termalne energije između elektrona i atoma. U termalnim plazmama taj prijenos je vrlo izražen te su stoga temperature lakih i teških čestica podjednake. U netermalnim plazmama lake i teške čestice čine dva odvojena termalna sustava od kojih svaki ima svoju temperaturu. U pravilu je temperatura elektrona za nekoliko redova veličina viša od temperature atoma.

U ovom istraživanju korišten je izvor pulsnog laserskog svjetla toka energije od 10^9 do 10^{10} W/cm^2 te trajanja pulsa reda veličine nanosekunde. Zbog toga, plazma nastala interakcijom lasera i mete ima obilježja relativno hladne plazme iako su temperature dovoljno visoke da materijal mete isparava. Naime, na ovim tokovima energije interakcija se svodi na isparavanje površine mete te je ispareni materijal na temperaturama reda veličine 10 000 K. Također, teške i lake čestice imaju temperature istog reda veličine te se ove plazme mogu smatrati termalnima.

Primjena pulsnih laserski proizvedenih plazmi uvelike ovisi o toku energije pojedinog pulsa [10]. Vrlo visoki tokovi (iznad 10^{15} W/cm^2) koriste se u procesima inercijalne fuzije i za stvaranje vrućih plazmi koje dalje služe kao izvor ekstremnog ultraljubičastog zračenja [11–13]. Slabiji laserski pulsevi (ispod 10^{12} W/cm^2) koriste se za dijagnostičku

spektroskopiju (npr. LIBS - *laser induced breakdown spectroscopy*) [1, 14] te za pulsnu lasersku depoziciju (PLD) [15]. S obzirom da je tok energije lasera korištenog u ovom radu reda veličine 10^9 W/cm^2 ograničit ćemo se na odgovarajuće područje primjena.

LIBS kao optička spektroskopska metoda usmjerena je na dijagnostiku plazme. Iz mjerenih spektroskopskih podataka zaključuje se o sastavu mete te o procesima koji se događaju u plazmi. LIBS se pretežno provodi na višem tlaku (do atmosferskog). Područje primjene je ogromno i proteže se od restauracije umjetničkih djela i arheologije [2, 16] preko prehrambene industrije [17], tehničkih znanosti [18] i vojnih primjena pa do fizike i ostalih prirodnih znanosti. Zadnjih godina LIBS dobiva na značaju kao tehnika koja bi se mogla koristiti pri astrofizičkim istraživanjima tj. pri analizi sastava bliskih planeta kao što su Mars i Venera [8, 19, 20] pomoću sondi opremljenih laserom i spektrometrom, a koje bi se spustile na njihovu površinu. Prednost LIBS-a leži u maloj količini uzorka koju osim toga nije potrebno posebno tretirati prije ispitivanja, velikom broju elemenata i molekula koje je moguće detektirati u kratkom vremenu, mogućnosti stratigrafske analize te relativno male destruktivnosti [21]. Pokazalo se da metastabili plemenitih plinova prisutni pri ablaciji mogu igrati bitnu ulogu: izvođenjem ablacije u atmosferi plemenitih plinova signal se pojačava te u nekim slučajevima dobiva i bolja razlučivost linija [22]. Henry et al. [23] pokazali su da prisutnost metastabila smanjuje gustoću elektrona, dok su Ramli et al. [24] pokazali da ablacija u heliju smanjuje kontinuum u emisijskim spektrima. Predstavljajući dvopulsnu spektrokemijsku analizu, Suliyanti et al. dokazali su poboljšani omjer signala i šuma čak i za vrlo niske energije lasera [25]. Također, izvođenjem ablacije u kombinaciji s tinjavim izbojima, dobivena je snažnija pobuda ablatiranog materijala [26]. Unatoč ovim dobrim stranama, LIBS kao dijagnostička metoda opterećen je zahtjevnom kalibracijom. Dok emisijski spektar daje kvalitativno dobru informaciju o prisutnim kemijskim elementima, vrlo je teško iz istoga spektra izvući podatke o relativnim udjelima pojedinih elemenata. U slučaju kad se žele detektirati elementi u tragovima, nužno je koristiti standardne kalibracije prilagođene danom uzorku. S obzirom da je kalibraciju potrebno prilagoditi unaprijed poznavajući većinski sastav uzorka, u ispitivanju uzorka nepoznatog sastava jednostavan pristup očito nije moguć. Zbog toga je tijekom godina razvijen tzv. '*Calibration-Free LIBS*', tehnika koja omogućava kvantitativnu analizu bez prethodne kalibracije [27]. Ovaj pristup temelji se na kompletnom računu koji u obzir uzima sve opažene elemente te koristeći teoriju sudarnih procesa zaključuje o njihovim međusobnim omjerima. S druge strane, ova metoda ipak zahtijeva valjanost određenih pretpostavki; npr. da je plazma u lokalnoj termodinamičkoj ravnoteži kroz cijelo vrijeme snimanja signala, da sastav plazme stehiometrijski odgovara sastavu mete, da je plazma prostorno homogena te da su poznati glavni kanali pobude i relaksacije s pripadajućim

parametrima. S obzirom da ove pretpostavke nisu uvijek ispunjene, kvantitativna analiza predstavlja velik izazov.

PLD jest metoda isparavanja mete te deponiranja isparenog materijala na supstrat pri niskim tlakovima. Svoju upotrebu pronašla je u proizvodnji tankih filmova te nanometarskih struktura na površinama pri čemu su kao mete korišteni metali, nemetali, različiti spojevi pa čak i organska tvar [28–31]. Važno je napomenuti da se zbog sudara unutar oblaka plazme dio čestica vraća nazad prema meti. Te čestice općenito imaju manje energije te se također mogu iskoristiti za depoziciju [32]. Nadalje, istraživanja su pokazala da prisustvo pozadinskog plina tijekom ablacije i depozicije dovodi do promjena, a ponekad i poboljšanja u rastu i kemijskom sastavu filmova [33]. Tako se npr. plemeniti plinovi mogu koristiti kao sredstvo za termalizaciju i hlađenje plazme, dok upotreba reaktivnih molekularnih plinova, kao što su vodik, kisik, dušik i metan, vodi na asocijativne procese između atoma plina i mete te nastanak novih spojeva [34–36]. Spomenuti utjecaj plemenitih plinova dolazi od činjenice da njihovi atomi u metastabilnim stanjima nose veliku količinu energije, a istovremeno imaju dugo vrijeme života. U sudarima ta energija biva prenesena na druge čestice te dovodi do ionizacije ili pobuđenja. Na taj način, metastabili utječu na sastav i temperaturu plazme.

U području numeričkog modeliranja plazmi, tijekom vremenom se razvilo više pristupa ovisno o okolnostima u kojima promatrana plazma nastaje. Neki općeniti model koji bi opisivao plazmu za vrlo širok raspon parametara danas nije dostupan. Zato modeli pokrivaju određena područja, npr. tlaka okolnog plina, duljine trajanja laserskog pulsa, vremenskog prozora u kojem se želi modelirati, vrste materijala itd. [37–39]. Od vrsta materijala, za modeliranje su najzahvalniji metali zbog svoje jednostavne strukture i poznatih parametara. S druge strane, kompliciraniji materijali, poput bioloških, vrlo su interesantni za primjene, ali i daleko zahtjevniji za opis. Tlak okolnog plina određuje da li je plazmu jednostavnije opisivati kao kontinuirani ili kao diskretni medij te unutar kojih prostornih i vremenskih dimenzija. Kod računanja se također često zanemaruje sam nastanak plazme te se opisuje jedino ponašanje već stvorene plazme. Ovaj pristup predstavljaju hidrodinamički modeli (plazma je kontinuirana) te različiti statistički modeli tipa Monte Carlo (plazma je diskretna) [40, 41]. Također, s obzirom na vrste prisutnih čestica plazma se može predstaviti kao jednokomponentni ili višekomponentni medij. Kemijska kinetika i njen utjecaj na širenje plazme opisiani su unutar 0-dimenzionalnih kinetičkih modela, 0-dimenzionalnih kinetičkih povezanih s hidrodinamičkim modelima ili različitih modela Monte Carlo [37, 42–44]. Pokazano je da, npr. i u slučaju vrlo jednostavnih modela, kemijski procesi u plazmi uvelike utječu na dinamiku širenja oblaka plazme [42]. Također, dio modela usmjeren je na pokušaje da se simuliranjem spektra nadomjesti potreba LIBS-a za

kalibracijom [44]. Što se tiče utjecaja pozadinskog plina na laserski proizvedenu plazmu, različite grupe u svijetu usmjerile su svoja istraživanja na različite pojave, kao npr. na udarne valove u prisustvu različitih plinova, zatim na miješanje plazme i okolnog plina te utjecaj na elektronsku temperaturu, zasjenjenje plazmom i razdvajanje oblaka plazme na više komponenti različitih brzina [45–49].

Druga velika grupa modela bavi se samo prikazom međudjelovanja lasera i mete. To međudjelovanje događa se na kraćim vremenskim i prostornim skalama i opisano je procesima apsorpcije fotona, raspodjele energije unutar mete, isparavanja materijala te zasjenjenja plazmom. Ovi modeli mogu se podijeliti na mikroskopske i makroskopske. Mikroskopski se koriste u slučaju vrlo kratkih laserskih pulseva (ispod nanosekunde) kada su važni detalji interakcije elektrona i kristalne rešetke [50]. S druge strane, makroskopski modeli koriste se za duže laserske pulseve (iznad nanosekunde) kada je mikroskopska struktura mete zanemariva te je dovoljno koristiti parametre obične toplinske i električne vodljivosti te apsorptivnosti. S obzirom da je velik broj parametara poznat ili se može aproksimativno izračunati, u ovom području napravljeni su veliki pomaci [51–54].

Ipak, da bi dijagnostika temeljena na LPP-u zaživjela i izvan znanstvene zajednice, potrebno je još mnogo rada. Zato je nakana ovoga rada povećanje opsega dostupnog znanja koje bi bilo iskoristivo sa stajališta dijagnostičkih metoda.

2

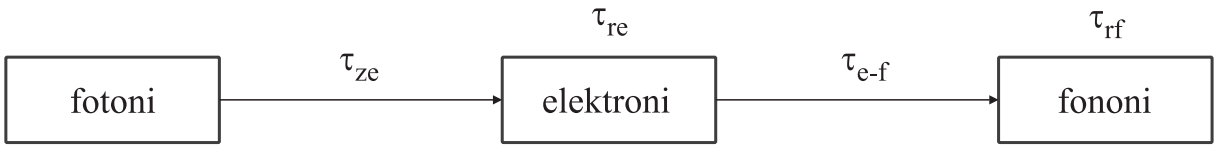
Laserski proizvedena plazma

Pojam laserski proizvedene plazme obuhvaća područje plazmi koje se proteže kroz širok raspon parametara, počevši od energije lasera, preko njegove valne duljine, sastava i agregatnog stanja mete te okolne atmosfere. U ovom radu proučavali smo plazmu nastalu ablacijom metalne mete u prisustvu nekog okolnog plina koji čini okoliš u kojem se plazma širi.

2.1 Procesi na meti

U metalima, lasersko svjetlo se primarno apsorbira u plinu vodljivih elektrona koji energiju dalje prenose na kristalnu rešetku. Cijeli proces se zapravo sastoji od nekoliko koraka, svaki sa svojim karakterističnim vremenom što je prikazano na slici 2.1 Vezanje fotona na elektrone događa se na vremenskoj skali koja odgovara vremenu zagrijavanja elektrona τ_{ze}. "Vrući" elektroni dalje predaju energiju svojim susjedima čime se cijeli elektronski plin relaksira i to na vremenskoj skali određenoj vremenom relaksacije τ_{re}. Jednom zagrijani elektronski plin počinje gubiti svoju energiju u dodiru s kristalnom rešetkom metala. Energija elektrona prenosi se na energiju titranja rešetke tj. na fonone te se materijal tako termalizira. Ovaj prijenos energije karakteriziran je vremenom termalizacije τ_{e-f}. Lokalno zagrijana rešetka dalje se hladi procesima relaksacije koji su efektivno difuzija topline kroz ostatak materijala. Brzina difuzije topline iz toplijeg u okolno hladnije područje događa se na skali danoj vremenom relaksacije fonona τ_{rf}.

Povećanjem temperature površine materijal počinje sve snažnije isparavati. Isparavanje je općenito prisutno i na nižim temperaturama, ali tada je površina u ravnoteži s parama iznad nje te nema značajnog gubitka mase. Nasuprot tome, nakon prolaska kroz točku ključanja, isparavanje postaje iznimno jako. Anisimov i Khokhlov [55] (str. 18) pokazali su da se, pod pretpostavkom da pare iznad mete ne apsorbiraju lasersko svjetlo te da se ablacija vrši u vakuumu, kritični tok energije lasera nakon kojeg počinje značajno



Slika 2.1: Shematski prikaz slijeda i karakterističnih vremena prijenosa energije od laserskog pulsana materijal mete.

isparavanje može procijeniti kao:

$$I_{abs} = \rho L_m \sqrt{\frac{\chi}{\tau_L}} \tag{2.1}$$

gdje je ρ gustoća materijala, L_m je toplina taljenja, χ je difuzivnost topline i τ_L je vrijeme trajanja pulsa. Difuzivnost topline χ dana je sljedećim izrazom:

$$\chi = \frac{\kappa}{c\rho} \tag{2.2}$$

gdje je κ toplinska vodljivost, c specifična toplina, a ρ gustoća materijala. Uvrštavanjem numeričkih vrijednosti parametara za npr. željezo dobiva se kritični intenzitet lasera jednak 1.4×10^7 W/cm^2. Kako će biti pokazano kasnije, ova vrijednost je ispod vrijednosti korištenih u našim eksperimentima. U tablici 2.1 prikazani su kritični tokovi energija za neke od materijala.

Osim apsolutnih vrijednosti parametara, utjecaj laserskog pulsa na površinu mete ovisi i o omjeru trajanja pulsa i spomenutih karakterističnih vremena. Općenito, preraspodjela energije unutar mete događa se na karakterističnim vremenima od 10^{-13} do 10^{-14} sekundi. Za vrlo kratke pulsove, reda veličine femtosekundi, to znači sporu disipaciju topline u usporedbi s trajanjem pulsa te je lokalno zagrijavanje puno veće. Također, plazma koja

Tablica 2.1: Kritične vrijednosti toka energije laserskog pulsa potrebne za ablaciju

Materijal	**Kritični tok (10^5W/cm^{2}s)**
aluminij	150
bakar	270
željezo	140
ugljik	580
voda	1.8
PVC	1.3
HDPE	1.6
LDPE	1.4

pritom nastaje kasni u vremenu u odnosu na laserski puls. Koliko to kašnjenje točno iznosi nije lako utvrditi jer ovisi o konkretnim parametrima kako lasera tako i mete. U svakom slučaju, općenito se može pretpostaviti da se plazma formira i širi bez istovremenog prisustva lasera. U slučaju dužih, nano sekundnih pulseva difuzija topline kroz tijelo mete je dovoljno brza te uspijeva odvoditi apsorbiranu energiju još za vrijeme trajanja pulsa. To za posljedicu ima sporiju formaciju plazme te se ona u vremenu može preklopiti s laserskim pulsom.

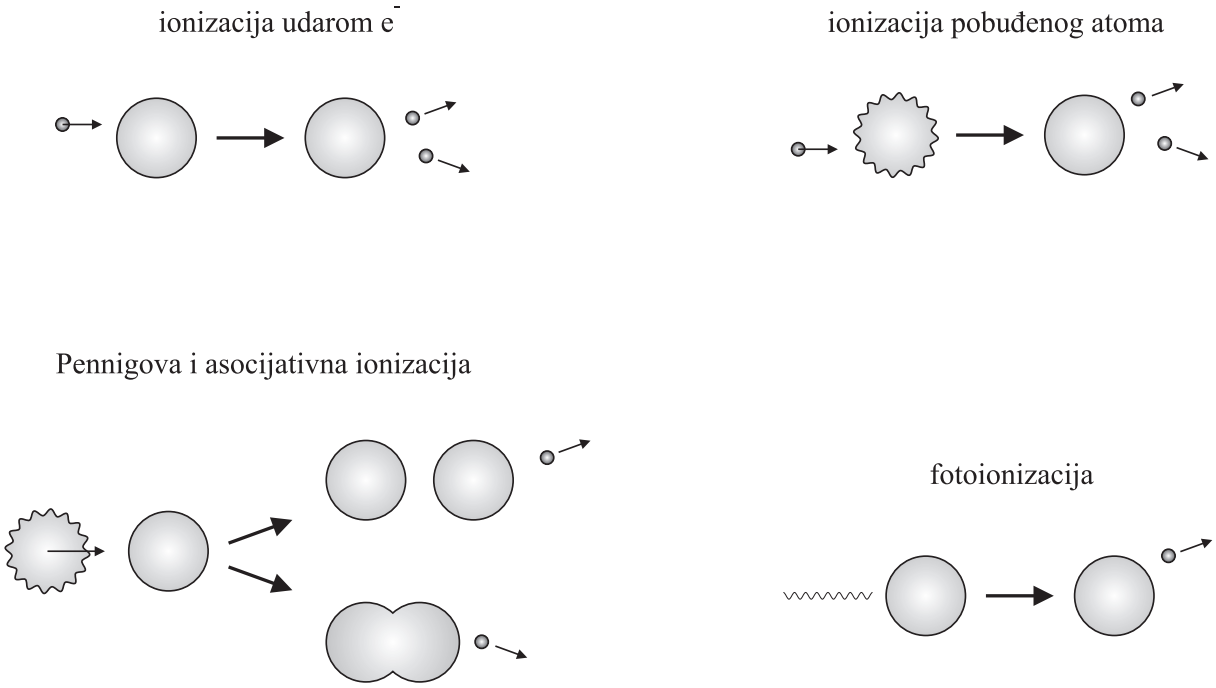
Zagrijavanje mete ima za posljedicu, osim običnog isparavanja, i dubinsko zagrijavanje. Ako je ono dovoljno brzo u odnosu na isparavanje površine, može se dogoditi da se donji slojevi zagriju na temperaturu iznad temperature ključanja prije nego su slojevi iznad njih isparili. Uslijed velike razlike tlakova, površina materijala ne uspijeva zadržati naglo širenje donjih slojeva i dolazi do tzv. eksplozije faze [56]. Uz ovaj proces, često se javlja još jedan; Coulombska eksplozija. Naime, pri interakciji lasera s metom dolazi do izbijanja elektrona, bilo procesom fotoemisije bilo procesom termionske emisije. Koji će od ova dva procesa prevladavati ovisi valnoj duljini lasera. Na našoj valnoj duljini od 1064 nm, fotoemisija je vrlo slaba jer pojedinačni fotoni nemaju dovoljno energije da izbace elektrone izvan površine, a vjerojatnost za multifotonsku apsorpciju je vrlo mala. Stoga, većina početnih elektrona izlazi s mete uslijed termionske emisije, a koja ide s temperaturom kao T^2 [4]. S odlaskom elektrona, kristalna rešetka ostaje pozitivno nabijena i taj višak naboja dovodi do pucanja veza rešetke. Zbog svih gore spomenutih efekata, laserska ablacija iznad mete stvara oblak različitih čestica počevši od elektrona, preko iona i neutrala pa do većih nakupina (kapljica) koji svi zajedno tvore ono što se naziva laserski proizvedena plazma.

2.2 Procesi u plazmi

Kako je rečeno, ispareni materijal tj. plazma sastoji se od elektrona, iona, neutrala i većih nakupina. Stupanj ionizacije takvog oblaka ovisi o početnoj temperaturi te interakciji s laserom. U plazmama općenito postoje četiri glavna kanala ionizacije: izravna ionizacija elektronskim udarom, postepena ionizacija elektronskim udarima, ionizacija udarom teške čestice te fotoionizacija. Ovi procesi prikazani su na slici 2.2.

Prvi kanal, izravna ionizacija elektronskim udarom, jest zapravo ionizacija neutralnog atoma u osnovnom stanju. Ovaj proces je važan u hladnim plazmama u prisutnosti jakih električnih polja gdje je termalna pobuda zanemariva i slobodni elektroni imaju dovoljno energije da kroz sudar izbace vezane atomske elektrone u kontinuum.

Drugi kanal, postepena ionizacija elektronskim udarima (engl. *stepwise ionization*),



Slika 2.2: Sudarni procesi koji vode do ionizacije atoma u plazmi.

jest ionizacija kroz višestruke sudare tj. ionizacija pobuđenih atoma. Dominantna je bilo u termalnim plazmama, gdje je udio pobuđenih atoma visok, bilo u plazmama s visokim stupnjem ionizacije, gdje je koncentracija elektrona dovoljno visoka da osigura česte elektronske sudare.

Treći kanal, ionizacija udarom teške čestice. Ovaj način pobude može biti zanemariv ako su oba partnera u sudaru nepobuđena. Razlog tome je što je teška čestica zbog svoje velike mase, čak i kad ima dovoljno energije za ionizaciju, spora. Sudar s brzim vezanim elektronom je tada adijabatski i s malom vjerojatnošću. Jedini slučaj u kojem teška čestica može predati svoju energiju je kada ta energija dolazi od internih pobuđenja vezanih elektrona. Ako je ukupna energija pobuđenja bliska ionizacijskom potencijalu drugog partnera u sudaru, moguć je rezonantni prijenos energije koji završava ionizacijom. Ovisno o količini energije pobuđenja ovaj proces se može podijeliti na Penning-ovu ionizaciju i asocijativnu ionizaciju. Penning-ova ionizacija javlja se kada je energija pobuđenja viša od ionizacijskog potencijala druge čestice te iz sudara izlaze tri čestice; neutral, ion i elektron. U slučaju da je energija pobuđenja manja od ionizacijskog potencijala, ionizacija se svejedno može ostvariti, ali tako da se manjak energije nadoknadi iz energije vezanja. To znači da u sudaru pobuđenog i nepobuđenog atoma nastaje molekula pri čemu energija početne pobude i energija vezanja zajedno omogućuju da jedan od elektrona prijeđe iz vezanog stanja u kontinuum.

Četvrti ionizacijski kanal koji se javlja u plazmama je fotoionizacija; vezani elektron biva oslobođen nakon što apsorbira foton. U pravilu fotoni imaju energije manje od ionizacijskog praga te je ionizacija atoma u osnovnom stanju malo vjerojatna. Stoga je ovaj proces značajan samo u termalnim plazmama s visokom koncentracijom pobuđenih atoma. Sami fotoni mogu imati dva izvora; plazmu ili neki vanjski izvor (kao npr. laser). U slučaju velikih gustoća energije lasera, moguć je još jedan proces; ionizacija tuneliranjem. On se događa kada je električno polje lasera dovoljno snažno da iskrivi energetski potencijal u kojem se vezani elektroni kreću te tako pospješi njihovo tuneliranje kroz barijeru.

2.2.1 Interakcija plazme s laserom

Pri prolasku laserskog pulsa kroz plazmu, dio fotona lasera se apsorbira u sudarima s vezanim ili slobodnim elektronima [57]. Kako je objašnjeno ranije, sudari s vezanim elektronima najčešće vode na multifotonsku ionizaciju ili na ionizaciju pobuđenih stanja. Slobodni elektroni s druge strane sudjeluju u procesu obrnutog zakočnog zračenja (*Inverse Bremsstrahlung*). Bitno je napomenuti da elektroni pritom zapravo nisu slobodni u strogom smislu riječi nego je uvijek prisutna treća čestica (u pravilu neki atom). U svakom slučaju, ukupni efekt je da samo dio laserskog svjetla uspijeva stići do površine mete tj. dolazi do takozvanog zasjenjenja plazmom [5]. Apsorbirana energija će tako pogodovati ionizaciji koja će s druge strane pogodovati apsorpciji.

Fokusiranjem lasera moguće je proizvesti plazmu u plinu i bez prisutnosti mete. Naime, dovoljno veliki broj fotona unutar malog volumena točke fokusa izazvat će pobudu i ionizaciju atoma plina u tolikoj mjeri da se može govoriti o slomu medija (plina). Na engleskom je taj proces poznat pod nazivom *breakdown*. Granični tok energije lasera za slom (bilo metalnih para bilo okolnog plina) dan je izrazom [4]:

$$I\left(\frac{10^9 W}{cm^2}\right) = 2\frac{\Delta}{\lambda^2 M} \tag{2.3}$$

Ovdje je Δ ionizacijski potencijal neutrala u eV, λ je valna duljina lasera u μm i M je atomska masa. Iz 2.3 dobije se da za npr. helij granični tok energije iznosi otprilike 10^{10} W/cm^2. Vrijednosti za neke ostale atomske i molekularne plinove prikazane su tablici 2.2. U našem slučaju (valna duljina lasera od 1064 nm) najvažniji proces koji vodi do sloma plinovitog medija jest proces inverznog zakočnog zračenja. Prema [58] i [59] prisutnost nečistoća u plinu može smanjiti graničnu vrijednost intenziteta za nekoliko redova veličina. U našem slučaju, metalna meta iznad svoje površine ima neki tlak para koji iako mali

Tablica 2.2: Kritične vrijednosti toka energije laserskog pulsa potrebne za slom plinovite faze

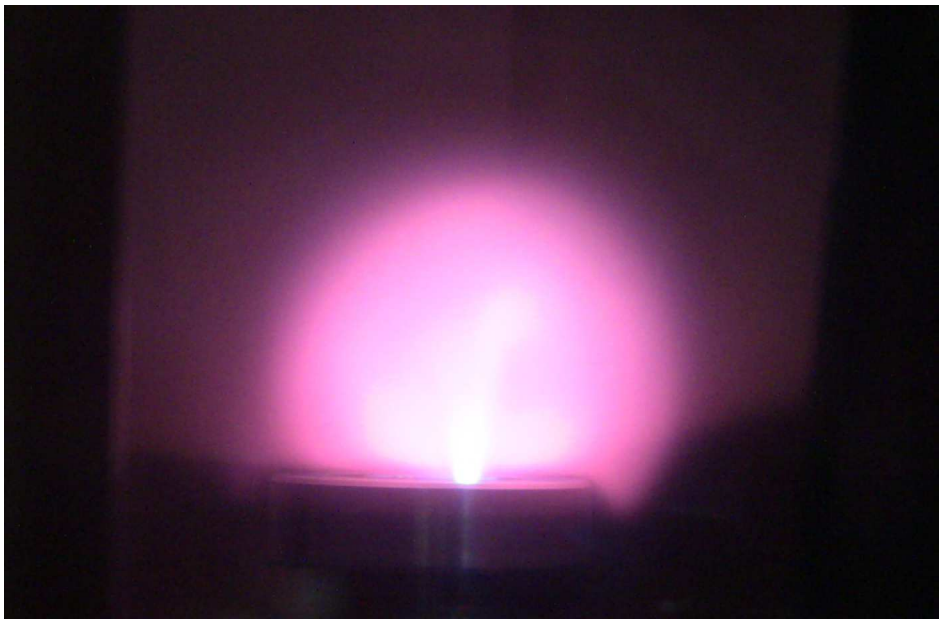
Materijal	**Granični tok (10^8W/cm^2)**
H_2	135.2
N_2	9.8
O_2	6.7
He	108.5
Ar	7.0
CH_4	13.9
Al	3.9
Cu	2.1
Fe	2.5

efektivno djeluje kao izvor nečistoća za okolni plin. Na taj način, slom plina moguć je u blizini površine mete na mnogo nižim tokovima energije od onih danim izrazom 2.3.

3

Metode mjerenja

U ovom poglavlju bit će opisane eksperimentalne metode te postav korišten u mjerenjima svojstava laserski proizvedenih plazmi. Od mjernih metoda korištene su laserska apsorpcijska spektroskopija unutar optičkog rezonatora te optička emisijska spektroskopija. Glavni elementi postava su egzimerski laser, koji služi kao optička pumpa za laser na organske boje, infracrveni Nd:YAG laseri korišteni za ablaciju, te monokromator, fotomultiplikator i minijaturni spektrometri koji čine detektorski sustav.



Slika 3.1: Primjer laserski inducirane plazme. Na ovoj slici prikazana je plazma nastala ablacijom galij-arsenida pri niskom tlaku helija.

Optička spektroskopija je metoda mjerenja koja se temelji na činjenici da neki kvantni sustav prelaskom iz jednog u drugo kvantno stanje mijenja energiju. Ako se radi o pre-

lasku iz višeg u niže stanje, višak energije biva oslobođen u obliku elektromagnetskog zračenja tj. fotona. Ako se pak radi o prelasku iz nižeg u više stanje, potrebna je apsorpcija energije, ponovo u obliku fotona. Praktičnost ove metode jest ta da detektor ne mora biti u dodiru s plazmom te je iz dobivenih rezultata moguće (bar u teoriji) rekonstruirati energetska stanja i procese u promatranom sustavu. Kvantni sustav (npr. atom) može se u najnižoj aproksimaciji promatrati kao kvantni harmonički oscilator s dobro definiranim i strogo odijeljenim energetskim stanjima. U tom slučaju, bilo kakvi prijelazi među energetskim stanjima su zabranjeni. Ali, ako takav sustav dođe u interakciju s nekim elektromagnetskim poljem, može se pokazati da energetska stanja više nisu strogo odijeljena te postoji određena vjerojatnost prijelaza [60]. Sama interakcija fotona i atoma jest zapravo interakcija električnog polja fotona s električnim dipolnim momentom atoma. Iz te činjenice se duljim računom može pokazati da intenziteti emitiranog ili apsorbiranog zračenja ovise o električnom dipolnom momentu atomskog sustava te valnim funkcijama početnog i konačnog stanja. Konačni izrazi su sljedeći:

$$I_{em.}^{nm} = \frac{64\pi^4 c}{3} N_n \nu_{nm}^4 \left|R^{nm}\right|^2 \tag{3.1}$$

$$I_{aps.}^{nm} = I_0^{nm} \frac{8\pi^3}{3c} N_m \Delta x \ \nu_{nm} \left|R^{nm}\right|^2 \tag{3.2}$$

$$\nu_{21} = \frac{E_n - E_m}{h} \tag{3.3}$$

Ovdje su N_n i N_m koncentracije atoma u početnim stanjima emisije i apsorpcije, ν_{nm} je frekvencija prisutnog fotona, a $|R^{nm}|$ matrični element dipolnog momenta. Kvadrat matričnog elementa $|R^{nm}|$ jest ono što određuje vjerojatnost prijelaza između stanja n i m. U slučaju apsorpcije pojavljuju se još i faktori I_0^{nm} te Δx, a koji označavaju upadni intenzitet svjetlosti te duljinu apsorpcijskog puta. Bitno je napomenuti da za neke kombinacije stanja n i m matrični element iščezava što znači da je prijelaz između tih stanja nemoguć. Hoće li matrični element iščeznuti ili ne, ovisi o svojstvima simetrije valnih funkcija u pitanju, a svi mogući slučajevi mogu se sažeti u skup takozvanih izbornih pravila. Ipak, ovo striktno vrijedi samo pod pretpostavkom da atom ima isključivo električni dipolni moment. U stvarnosti, atomski sustav posjeduje još i magnetski dipolni te električni kvadrupolni moment. Uzimajući u obzir njihovo utjecaj, prijelazi među stanjima koji su u prošloj aproksimaciji bili zabranjeni, postaju mogući, ali s puno manjom vjerojatnošću. Vrijedi da su magnetski dipolni prijelazi 10^5 puta, a električni kvadrupolni 10^8 puta manje vjerojatni nego električni dipolni [60]. Također, izrazi 3.1 i 3.2 opisuju

intenzitete pri prijelazima među nedegeneriranim stanjim. U slučaju degeneracije, dolazi do manjih promjena, ali o tome ovdje neće biti govora.

Kako je ranije objašnjeno, emisija ili apsorpcija zračenja događaju se pri prelasku kvantnog sustava iz jednog u drugo energetsko stanje. Osim prijelaza između dva vezana stanja, mogući su i prijelazi između slobodnih i vezanih stanja. Zato se općenito svi elektronski prijelazi, bilo u atomima, bilo u molekulama, mogu podijeliti na tri vrste: vezano-vezani, slobodno-vezani (i obrnuto) te slobodno-slobodni. Za vezano-vezane prijelaze karakterističan je linijski spektar tj. zračenje se sastoji od diskretnih linija. U slučaju kad prijelaz uključuje slobodna stanja, dobiveni spektar više neće biti linijski nego se javlja kontinuum. To se može objasniti na sljedeći način. Pri prolasku pokraj iona slobodni elektron biva uhvaćen u neko od njegovih vezanih stanja te pritom višak energije elektrona odlazi u obliku fotona. S obzirom na to da početna energija slobodnog elektrona može biti proizvoljna, razlika energija početnog i konačnog stanja, a time i energija fotona, također može biti proizvoljna. Ovaj proces se još naziva i radijativna elektronsko ionska rekombinacija, proces suprotan od fotoionizacije. Također, elektron može biti uhvaćen i od strane neutrala te pri tome nastaje negativno nabijeni ion. U slučaju kada su i početno i konačno stanje elektrona u kontinuumu, govorimo o slobodno-slobodnim prijelazima. Slobodni elektron pri prolasku kroz kulonsko polje iona ili u interakciji s neutralom gubi dio svoje energije u obliku zračenja te čini kontinuum u infracrvenom području. To zračenje se naziva zakočno zračenje (prema njem. *Bremsstralung*).

3.1 Laserska apsorpcijska spektroskopija u optičkom rezonatoru

Klasična laserska apsorpcijska spektroskopija temelji se na činjenici da pri prolasku svjetlosti kroz neki medij dio fotona biva "izgubljen". Gubitak fotona uzrokovan je bilo apsorpcijama na atomima i molekulama bilo raspršenjima na istima. U slučaju kad se raspršenja mogu zanemariti, gubitak svjetlosti dolazi samo od apsorpcije, a njezin intenzitet ovisi o broju čestica duž optičkog puta snopa svjetlosti. Što je više čestica to je vjerojatnost apsorpcije veća. Ovisnost izlaznog intenziteta I o upadnom intenzitetu I_0 te o duljini optičkog puta l dana je Beer-Lambertovim zakonom:

$$I = I_0 \cdot e^{-\sigma \cdot l \cdot N} \tag{3.4}$$

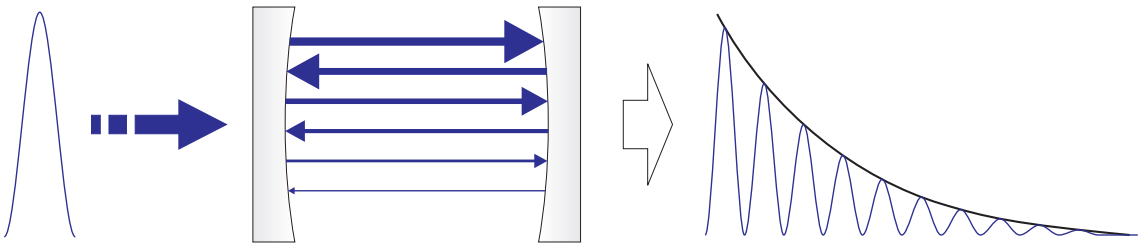
Ovdje je σ apsorpcijski udarni presjek, a N koncentracija apsorbirajućih čestica duž optičkog puta. Uz poznate parametre σ i l te mjerenjem odnosa ulaznog i izlaznog intenziteta

može se dobiti koncentracija apsorbirajućih čestica N:

$$N = \frac{1}{\sigma l} \cdot ln \frac{I_0}{I} \tag{3.5}$$

Glavni problem apsorpcijske spektroskopije je osjetljivost na nestabilnost ulaznog intenziteta I_0. S obzirom da koncentracija N ovisi o I_0, svaka fluktuacija u intenzitetu odrazit će se na prividnu fluktuaciju u koncentraciji. Ovaj problem posebno dolazi do izražaja pri malim koncentracijama apsorbirajućih čestica. Tada je razlika između I i I_0 reda veličine fluktuacije u I_0 što dovodi do velike pogreške u N.

Jedan od načina da se utjecaj fluktuacija smanji je povećanjem apsorpcijskog optičkog puta čime se povećava razlika između I_0 i I. Optički put se može povećati bilo fizički, produljenjem područja u kojem se apsorbirajući medij nalazi, bilo efektivno, korištenjem zrcala koja upadnu svjetlost zadržavaju u području apsorpcije. Praktičan način da se ostvari ova druga ideja je korištenjem optičkog rezonatora. Naime, optički rezonator se sastoji od dva visokoreflektivna zrcala smještena paralelno jedno nasuprot drugog. Nailaskom laserskog pulsa na prvo zrcalo, dio svjetlosti prolazi kroz njegovu površinu i ulazi u rezonator. Prolaskom kroz rezonator svjetlost stiže do drugog zrcala te se većinom reflektira nazad prema prvom zrcalu. Dio svjetlosti ipak prolazi kroz drugo zrcalo te ga je moguće detektirati. Isto je tako sa svakom sljedećom refleksijom tj. transmisijom. Zbog stalnih uzastopnih refleksija (odzvanjanja) ova metoda se na engleskom naziva *Cavity Ring-Down Spectroscopy* ili skraćeno CRDS. Uzastopne refleksije pulseva u rezonatoru te signal koji se dobiva na izlazu prikazani su shematski na slici 3.2.



Slika 3.2: Shematski prikaz uzastopnih refleksija laserskih pulseva unutar optičkog rezonatora te signala koji se dobiva na izlazu.

Općenito, ako je ulazna svjetlost laserski puls, na izlazu će se također pojavljivati pulsevi, svaki put sve manjeg intenziteta. U realnom slučaju, izlazni signal iz detektora neće biti niz pulseva nego samo ovojnica njihovih vrhova. Ako detaljnije promotrimo što se događa s intenzitetom svjetla pri uzastopnim refleksijama i transmisijama unutar optičkog rezonatora, vidimo da nakon ukupno n obilazaka rezonatora izlazni intenzitet I_n

iznosi:

$$I_n = I_0 \cdot e^{-2(n-1)\cdot|lnR|} \tag{3.6}$$

gdje je R refleksivnost zrcala. Ako je duljina rezonatora L, vrijeme koje prođe od ulaska pulsa do n-te transmisije je $t = 2nL/c$ što zajedno s izrazom 3.6 daje sljedeću vremensku ovisnost izlaznog intenziteta [61]:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{c|ln(R)|}{L}\cdot t} = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_0}} \tag{3.7}$$

Ovdje je τ_0 karakteristično vrijeme života pulsa u rezonatoru kada nema apsorbirajućeg sredstva. Vidimo da vrijeme života ovisi o refleksivnosti zrcala R. U praznom rezonatoru, nesavršena refleksivnost je jedini izvor gubitaka svjetlosti. U slučaju kada se u rezonatoru nalazi i apsorbirajuće sredstvo, refleksivnosti zrcala R pridružuje se i apsorpcijski koeficijent k_λ ovisan o valnoj duljini te duljina apsorpcijskog puta l. Prisutnost apsorpcije efektivno smanjuje vrijeme života na neku manju vrijednost τ. Izraz 3.7 se tada mijenja u:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{c(|ln(R)|+k_\lambda\cdot l)}{L}\cdot t} \tag{3.8}$$

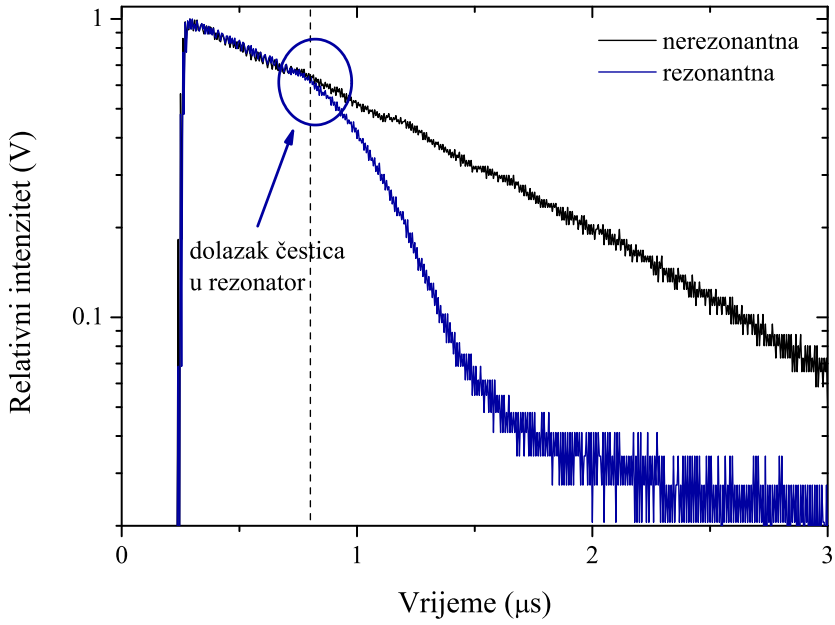
Iz gornjih izraza vidimo da se apsorpcijski koeficijent k_λ može izraziti kao:

$$k_\lambda = \frac{L}{l\cdot c}\left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0}\right), \quad [cm^{-1}] \tag{3.9}$$

Dakle, mjerenjem vremena života u praznom i punom rezonatoru moguće je dobiti k_λ. Tim više, tako mjerena vrijednost k_λ ima apsolutni iznos i upravo u toj činjenici leži snaga ove metode. Naime, uspoređujući izraze 3.4 i 3.8 vidimo da je koeficijent k_λ povezan s udarnim presjekom σ i koncentracijom čestica N. Iz toga slijedi da poznavajući apsolutni iznos od k_λ možemo dobiti apsolutnu koncentraciju apsorbirajućih čestica N. Također, osim apsolutne vrijednosti, upotreba ove metode ima još jednu prednost. Kako je ranije napomenuto, točnost klasične apsorpcijske spektroskopije uvelike ovisi o stabilnosti izvora svjetlosti tj. njegovom intenzitetu. Ovdje, ono što se mjeri nije intenzitet sam nego brzina njegovog opadanja u vremenu. Fluktuacije u početnoj vrijednosti I_0 tako nimalo ne utječu na mjerenje vremena života τ dokle god je *I(t)* veći od praga osjetljivosti detektorskog sustava (fotomultiplikatora i analogno-digitalnog konvertera).

Do sada smo pretpostavljali da je apsorbirajući medij homogen i konstantan. U izrazu

3.8 to se očituje kao konstantnost koeficijenta k_λ. U stvarnosti, medij odnosno koeficijent apsorpcije k_λ, osim o valnoj duljini, posjeduje i ovisnost o prostoru i vremenu. Prostorna ovisnost javlja se na dva načina. Prvi se odnosi na homogenost medija unutar poprečnog presjeka laserskog snopa. Ta homogenost može biti bilo u vidu sastava medija, bilo u vidu koncentracije. Drugi način je raspodjela medija duž osi rezonatora. Laserski proizvedena plazma kakvu smo proučavali u našim mjerenjima obično je prostorno lokalizirana tj. ne ispunjava cijeli rezonator. Stoga se uzima pretpostavka da je na dovoljno kratkim vremenskim skalama homogena po presjeku snopa. Raspodjela koncentracije duž osi rezonatora uzima se u obzir preko parametra apsorpcijskog puta l.



Slika 3.3: Usporedba apsorpcijskog signala s i bez apsorpcije iz koje je moguće očitati vrijeme dolaska apsorbirajućih čestica u os rezonatora.

Vremenska ovisnost koeficijenta k_λ dolazi od vremenske evolucije medija. U našem slučaju, laserski proizvedena plazma ima neku brzinu kojom se širi kroz prostor te na taj način mijenja koncentraciju u danom volumenu detekcije. Vremenska ovisnost koeficijenta k_λ dovodi do toga da izlazna svjetlost mjerena na detektoru nema čistu eksponencijalnu ovisnost. To je vidljivo iz izraza 3.9; promjena u k_λ vodi na promjenu vremena života τ tj. na promjenu nagiba eksponencijale. U mjerenju se stoga javlja problem kako signal aproksimirati jednom eksponencijalom. Rješenje je da se cijeli signala podijeli na veći broj vremenskih prozora uz zahtjev da je unutar svakog prozora signal približno opisan

jednom eksponencijalnom funkcijom. Na taj način svakom vremenskom prozoru odgovara drugi koeficijent apsorpcije k_λ te s njim povezana koncentracija N. Također, uspoređujući eksponencijalne krivulje bez i s apsorpcijom moguće je uočiti trenutak kada se one razdvajaju, slika 3.3 Naime, taj trenutak odgovara ulasku apsorbirajućih čestica u laserski snop, a poznavajući udaljenost na kojoj su čestice nastale lako je procijeniti njihovu brzinu.

Na kraju ovih razmatranja vrijeme je da damo i vezu između koncentracije N i koeficijenta apsorpcije k_λ. Koristeći teoriju predstavljenu u [62] vidimo da je općenita veza dana sljedećim izrazom:

$$\int k_{12}(\omega)d\omega = \frac{\hbar\omega_{12}}{c}B_{12}N_1 \tag{3.10}$$

gdje je ω kutna frekvencija svjetlosti, ω_{12} je frekvencija prijelaza između donjeg i gornjeg stanja, B_{12} je Einsteinov koeficijent inducirane apsorpcije, a N_1 je koncentracija čestica u donjem stanju. Vidimo da je ovisnost koeficijenta k o valnoj duljini λ zamijenjena ovisnošću o kutnoj frekvenciji zračenja ω. Gornji izraz pretpostavlja da je utjecaj inducirane emisije zanemariv. Koristeći vezu Einsteinovih koeficijenata:

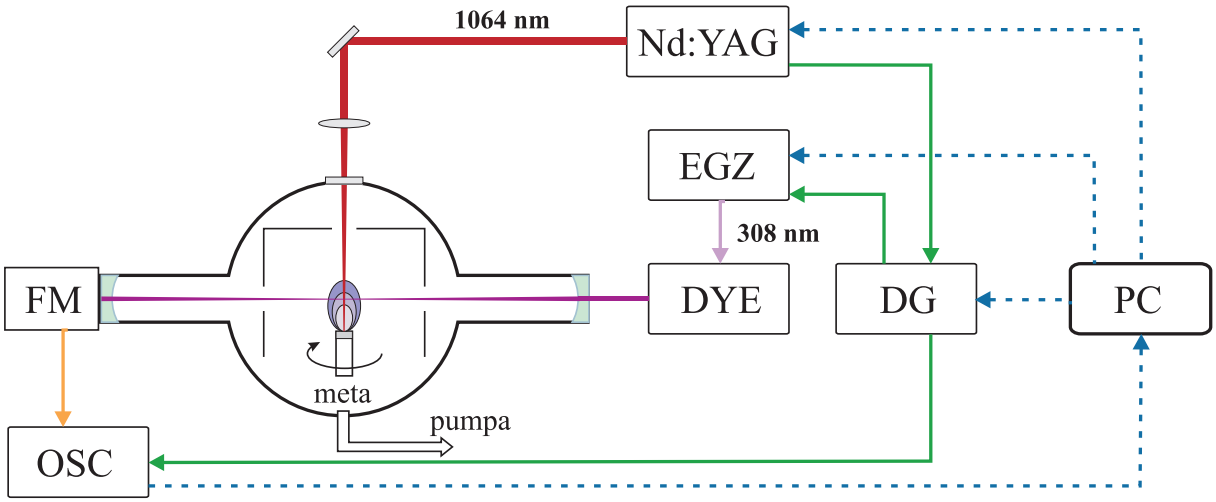
$$B_{12} = \frac{g_2}{g_1}B_{21} = \frac{g_2}{g_1}\frac{c^3}{8\pi h\nu^3}A_{21} \tag{3.11}$$

dolazimo na sljedeći izraz koji nam govori kako koncentracija čestica N ovisi o vremenu života pulsa τ:

$$N = 8\pi\frac{\tau_{21}}{\lambda^2}\frac{g_1}{g_2}\frac{L}{l_{ef}\cdot c}\int\left(\frac{1}{\tau(\omega)} - \frac{1}{\tau_0}\right)d\omega \tag{3.12}$$

Ovdje je τ_{21} vrijeme života gornjeg energetskog stanja slobodne čestice (dakle, nesmetane od okoline), λ je valna duljina sredine linije, g_1 i g_2 su statističke težine donjeg i gornjeg stanja. Vidimo da je za dobivanje koncentracije N potrebno poznavanje efektivnog apsorpcijskog puta l_{ef}. U praksi to može biti problem. Iako je moguće ocijeniti l_{ef} od oka promatranjem optičke emisije, ovdje se radi o apsorpcijskim mjerenjima. To znači da uokolo svijetlećeg dijela plazme mogu postojati područja koja iako ne emitiraju svjetlost, sadrže znatne količine apsorbirajućih čestica. Točno poznavanje apsorpcijskog puta l_{ef}, bolje od reda veličine, je zato teško postići.

Eksperimentalni postav za lasersku apsorpcijsku spektroskopiju unutar rezonatora prikazan je na slici 3.4. Ablacija se izvodila unutar čelične vakuumske komore promjera 40 cm laserom tipa Nd:YAG (Quantel Brilliant) nominalne izlazne energije 290 mJ, duljine trajanja pulsa 5 ns te valne duljine od 1064 nm. Po potrebi, izlaznu energiju moguće je mijenjati promjenom vremenskog razmaka između bljeskalica lasera i njegovog *Q-switch*-a.



Slika 3.4: Eksperimentalni postav za apsorpcijsku spektroskopiju unutar rezonatora. Oznake komponenti su sljedeće: FM-fotomultiplikator, OSC-osciloskop, DG-generator odgode, EGZ-egzimerski laser, DYE-laser na organske boje, PC-računalo, Nd:YAG-ablacijski laser. Plavim crtkanim linijama označena je digitalna komunikacija, narančastom analogni signal, a punim zelenim signal okidanja. Strelice označavaju smjer signala.

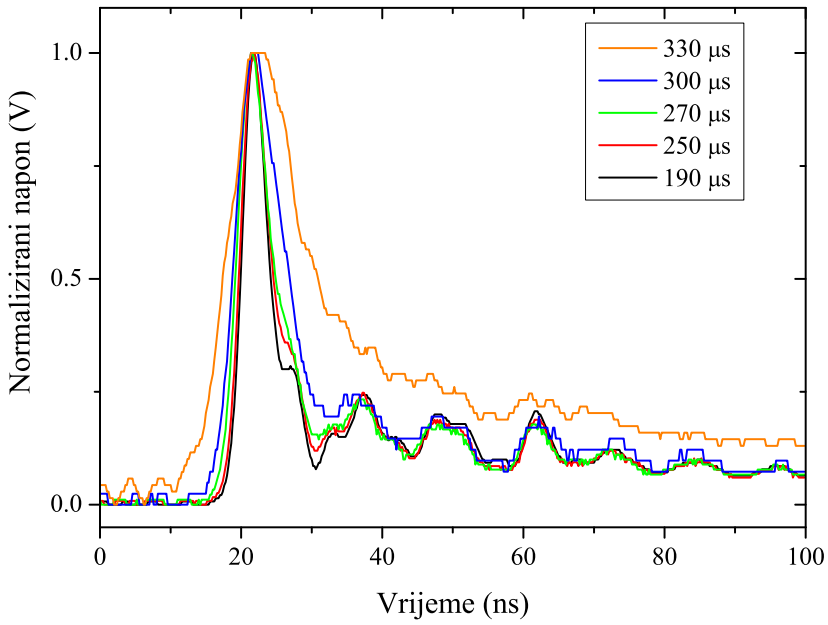
Bitno je napomenuti da ova metoda mijenjanja energije lasera ima za posljedicu produljenje trajanja pulsa. Na slici 3.5 prikazan je vremenski profil pulsa za različite vremenske razmake mjeren brzom fotodiodom i osciloskopom. Mjerenja trajanja pulsa (tj. poluširine) dala su vrijednosti od 13.6 do 4.2 ns, slika 3.6 Na istoj slici prikazano je kako smanjenje energije nužno dovodi i do smanjenja površine presjeka laserskog snopa u fokusu, u našem slučaju od 15 do $6{\cdot}10^{-4}$ cm^2. U tablici 3.1 prikazan je utjecaj vremenskog razmaka između bljeskalica lasera i njegovog *Q-switch*-a na energiju, trajanje i širinu fokusa pulsa na meti.

Laserski snop vođen je do ablacijske mete sustavom borosilikatnih prizmi te na kraju

Tablica 3.1: Utjecaj vremenskog razmaka između bljeskalica lasera i *Q-switch*-a na ostale parametre važne za ablaciju.

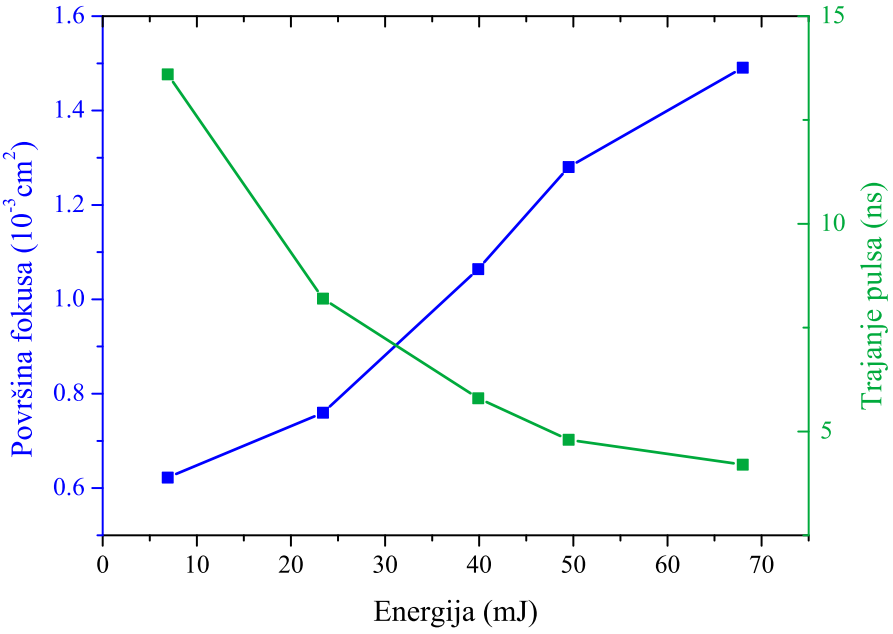
FL-QS	**Izlazna energija lasera**	**Energija na meti**	**Trajanje pulsa**	**Površina kratera**	**Tok energije**
μs	mJ	mJ	ns	10^{-4}cm^2	10^9W/cm^2
330	54	6.9	13.6	6.2	0.8
300	108	23.4	8.2	7.6	3.8
270	175	39.9	5.8	10.6	6.5
250	220	49.5	4.8	12.8	8.1
190	290	68	4.2	14.9	10.9

fokusiran lećom fokalne duljine 33 cm. Ablacijska meta postavljena je na izolirano, brzo rotirajuće postolje. Rotacija postolja bila je nužna da bi se tijekom mjerenja izbjeglo pretjerano bušenje mete. Kako bi se smanjilo naparavanje ablatiranog materijala na unutarnje stijenke komore, uokolo mete postavljen je aluminijski štit. Vakuumska komora ispumpavana je sustavom od dvije pumpe; prvo je rotacijskom pumpom postignut predtlak (od oko 10^{-2} mbar), a nakon toga je tzv. *roots*-pumpom tlak snižen do 10^{-3} mbar. Upuštanje plinova dušika, argona ili helija u komoru kontroliralo se mjeračem protoka.



Slika 3.5: Ovisnost vremenskog profila pulsa o vremenskom razmaku između bljeskalica i *Q-switch*-a.

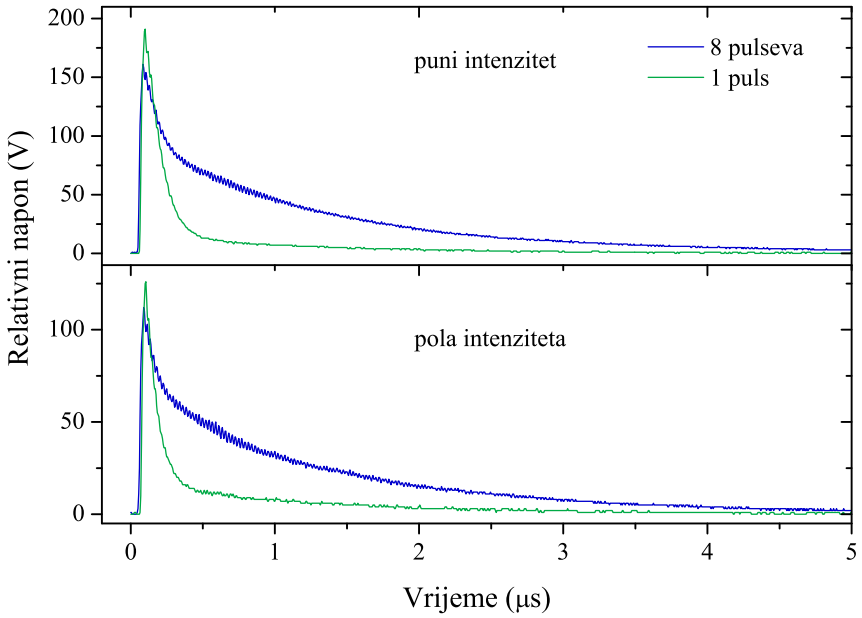
Tijekom testnih mjerenja uočeno je da u ablaciji dolazi do zanimljivog, ali i donekle nezgodnog efekta. Naime, pokazalo se da apsorpcijski signal izgleda različito, ovisno o tome koliki je vremenski razmak između dva uzastopna pulsa. Koliko je razlika velika najbolje se vidi na slici 3.7. Plava linija predstavlja signal usrednjen preko osam pulseva s razmakom među pulsevima 200 ms dok zelena linija predstavlja signal samo jednog pulsa. Idući signal dolazi tek nakon 1.5 sekundu. Uočava se da je razlika u nagibu signala iznimno velika, a što se onda prenosi i na mjerene koncentracije. Vidimo da se usrednjavanjem nekoliko pulseva efektivna koncentracija smanjuje te se dobiva netočan rezultat. Da bi se isključio utjecaj (toka) energije pulsa lasera na organske boje, signali su izmjereni za dvije energije. Kao što se vidi sa slike, promjena energije ima utjecaj



Slika 3.6: Ovisnost površine fokusa i trajanja pulsa o izlaznoj energiji lasera.

samo na visinu, ali ne i na oblik signala. S toga je razumno pretpostaviti da razlika signala u ovisnosti o vremenskom razmaku pulseva vjerojatno dolazi od termalnih efekata na površini ablacijske mete. Za točna mjerenja potrebno je dakle prvo provjeriti utječe li vremenski razmak između uzastopnih pulseva na oblik signala (za danu metu i uvjete ablacije).

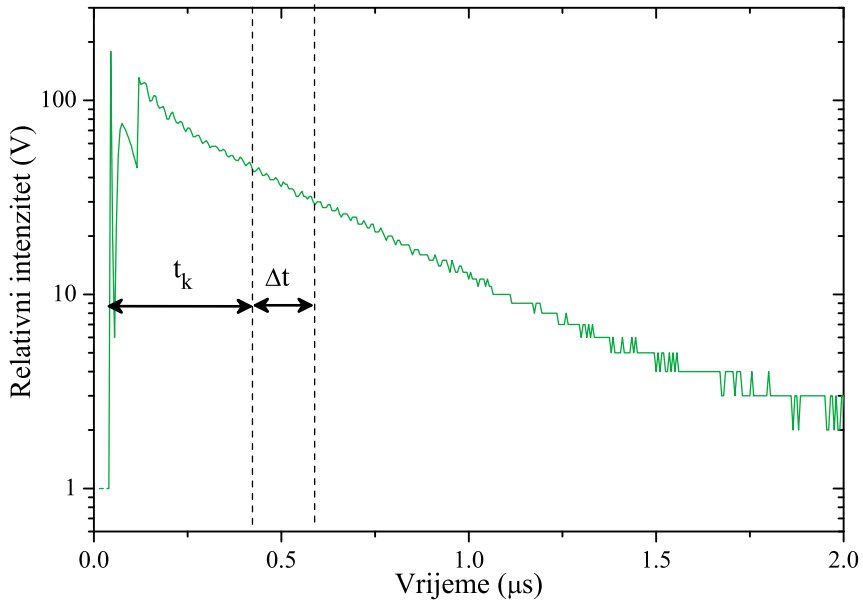
Za apsorpcijska mjerenja korišten je sustav od dva lasera, optičkog rezonatora, fotomultiplikatora te osciloskopa. Prvi laser je egzimerski (LPX 105E Lambda Physik) na 308 nm i služi kao optička pumpa za laser na organske boje (LPD 3002E Lambda Physik). Potonji ima mogućnost mijenjanja izlazne valne duljine u nekom uskom rasponu. Spektralna širina i sredina raspona dani su vrstom organske boje koja se koristi, a u našem slučaju upotrijebljena je boja BiBuQ (LC 3860) otopljena u dioksanu koja omogućava izlazne valne duljine od 370 do 405 nm. Trajanje pulsa iznosi 15 ns, a spektralna širina u sredini promatranog područja jest $\Delta\nu = 0.17$ cm^{-1} tj. $\Delta\lambda = 0.0026$ nm. Pulsevi lasera na organske boje vođeni su do ulaza u komoru posredstvom kvarcnih prizmi. Upotreba borosilikatnih prizmi ovdje nije preporučljiva jer na danoj valnoj duljini zbog efekta fluorescencije unutar borosilikatnog stakla dolazi od velikih gubitaka energije. Osim kvarcnih prizmi, laserski pulsevi na svom putu do komore prolaze i kroz nekoliko optičkih apertura te jedan teleskopski sustav. Njihova uloga je da iz početnog pulsa izdvoje što je moguće čišći mod TEM$_{00}$. Ulaz u komoru također predstavlja i ulaz u optički rezonator. On



Slika 3.7: Apsorpcijski signal linije željeza ovisno o energiji pulsa i vremenskom razmaku uzastopnih pulseva.

se sastoji od dvaju visoko reflektivnih ($> 99.96\%$) konkavnih zrcala razmaknutih za 83 cm. Polumjer zakrivljenosti zrcala je 50 cm. Bitno je napomenuti da uvjet stabilnosti optičkog rezonatora zahtijeva udaljenost između zrcala manju od dvostrukog polumjera zakrivljenosti. Kako je opisano ranije, refleksivnost zrcala je također važan parametar koji određuje širinu područja valnih duljina dostupnih mjerenju. U našem slučaju, zrcala se mogu smatrati visoko reflektirajućima u području od 370 do 395 nm. Nakon izlaznog zrcala rezonatora, a prije fotomultiplikatora, postavljen je interferencijski pojasni filter maksimalne propusnosti (30%) na 390 nm te poluširine 10 nm. Njegova uloga je da odziv fotomultiplikatora ograniči samo na valnu duljinu ulaznog pulsa. Bez filtera, fotomultiplikator bi uz apsorpcijski signal detektirao i svjetlo same plazme. Npr. slika 3.8 prikazuje tipičan mjereni signal te je snimljena bez filtera. Može se uočiti kako su osim eksponencijalnog trnjenja (koje odgovara apsorpcijskom signalu) prisutna i dva vrha pri samom početku signala. Prvi vrh odgovara ablacijskom pulsu, a drugi nastaloj plazmi. Iz dane slike se također vidi da početak mjerenja kasni za početkom plazme oko 200 ns. Nažalost, iz tehničkih razloga to vrijeme kašnjenja nije moguće smanjiti. Naponski signal dobiven na fotomultiplikatoru detektiran je, digitaliziran i usrednjen 8 bitnim osciloskopom (Hameg 1508-2).

Kao što se vidi sa sheme, središnja komponenta eksperimentalnog postava jest računalo

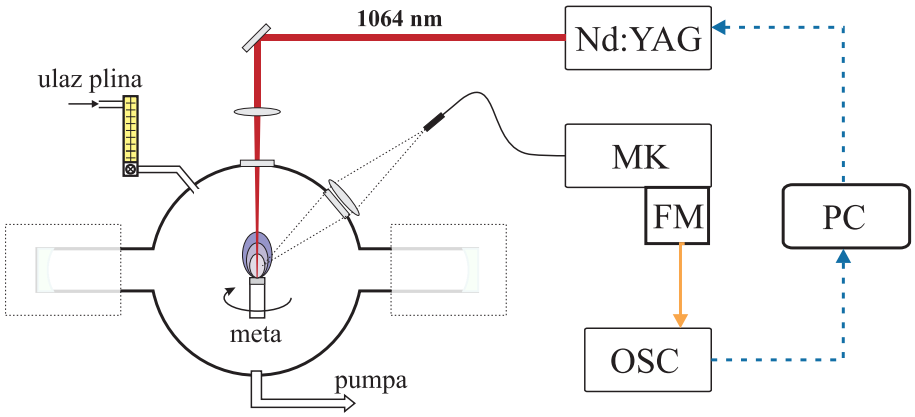


Slika 3.8: Primjer mjerenog signala. t_k označava početak analiziranog vremenskog prozora, a Δt njegovu širinu.

čija je zadaća upravljanje ostalim uređajima i pohrana mjerenih podataka. Računalo prvo pokreće ablacijski laser (Nd:YAG) koji onda, preko generatora kašnjenja *Stanford Research 535* (DG), daje takt apsorpcijskom laseru i osciloskopu. Uloga generatora kašnjenja je da zadaje vremenski razmak između ablacijskog (Nd:YAG) i apsorpcijskog (DYE) lasera te osciloskopa. Na taj način apsorpcijska mjerenja mogu početi u nekom kasnijem trenutku nakon ablacije. Minimalno kašnjenje apsorpcije za ablacijom određeno je brzinom kojom apsorpcijski sustav reagira na dolazni signal okidanja i iznosi oko 700 ns. Ovo kašnjenje može se još smanjiti podešavanjem signala kojim ablacijski laser daje takt ostalima. Naime, njegova elektronika omogućava da signal okidanja krene do 500 ns prije nego li laser opali. Na taj način kašnjenje između ablacije i apsorpcije može se smanjiti na spomenutih 200 ns.

Obrada snimljenih podataka vršila se unutar istog računalnog programa koji je korišten i za samo mjerenje. Dodatne mogućnosti analize opisane su u Dodatku A.

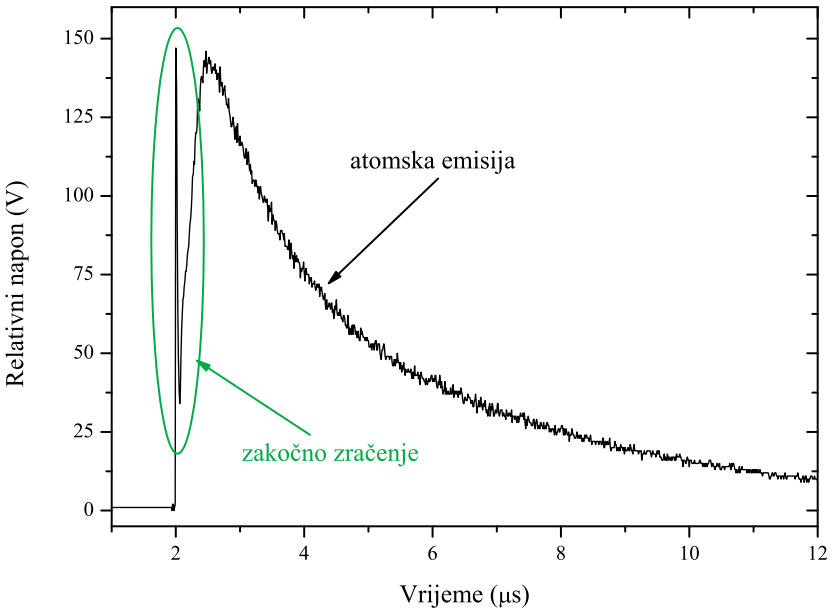
3.2 Vremenski razlučiva emisijska spektroskopija



Slika 3.9: Eksperimentalni postav za emisijsku optičku spektroskopiju. Oznake komponenti su sljedeće: FM-fotomultiplikator, OSC-osciloskop, PC-računalo, Nd:YAG-ablacijski laser, MK-monokromator. Plavim crtkanim linijama označena je digitalna komunikacija, narančastom analogna. Strelice označavaju smjer signala.

Postav za emisijsku optičku spektroskopiju prikazan je na slici 3.9. Dio postava identičan je postavu korištenom za apsorpcijska mjerenja opisanom u prethodnom poglavlju. Razlika dolazi od drugačije metode mjerenja; umjesto praćenja laserskog pulsa koji izlazi iz optičkog rezonatora, ovdje je pomoću monokromatora mjerena emisija svjetlosti iz plazme. Svjetlo iz plazme sakupljeno je akromatskom lećom (f=20 cm) postavljenom na udaljenosti 40 cm od plazme. S druge strane leće, također na udaljenosti od 40 cm, nalazilo se optičko vlakno promjera 0.6 cm. Ovakva konfiguracija, pri kojoj je udaljenost objekta i slike od leće jednaka dvostrukoj fokalnoj duljini, omogućava preslikavanje 1:1 tj. slika je jednakih dimenzija kao i objekt. Stavljanjem glave optičkog vlakna na dvoosni translator bilo je moguće postići da u vlakno upada svjetlost samo iz odabranog dijela plazme. Time se postiže određena prostorna razlučivost. Optičko vlakno spojeno je na ulaznu pukotinu (100 μs) monokromatora (MDR 23, LOMO) spektralne razlučivosti 0.1 nm. Na izlazu monokromatora nalazi se fotomultiplikator koji detektira raspršenu svjetlost te šalje naponski signal na osciloskop. Za razliku od apsorpcijskih mjerenja, ovdje kao okidač za osciloskop služi sam detektirani signal.

Mjerenje je vršeno tako da je rešetka monokromatora postavljena u položaj takav da na fotomultiplikator pada svjetlost odabrane valne duljine. Za svaku valnu duljinu napravljeno je 16 pulseva te su detektirani vremenski signali usrednjeni na osciloskopu. Tipičan dobiveni signal prikazan je na slici 3.10. Uočavamo da signal ima u pravilu dvije komponente; prvu koja se javlja na ranim vremenima i odgovara zakočnom zračenju



Slika 3.10: Tipičan emisijski signal detektiran na fotomultiplikatoru.

te drugu koja se javlja kasnije i odgovara atomskoj ili molekularnoj emisiji. Zakočno zračenje javlja se u ranim vremenima jer je tada plazma još gusta te mnogo elektrona gubi svoju energiju u poljima težih čestica. Pomicanjem glave optičkog vlakna može se postići različit odnos intenziteta zakočnog i atomskog zračenja, s obzirom na to da prvi potječe iz jezgre plazme, a drugi iz oblaka. Pažljivim namještanjem moguće je doprinos zakočnog zračenja detektiranom signalu potpuno ukloniti. Ipak, tijekom mjerenja se pokazalo korisnim samo smanjiti prvi doprinos jer on odgovara trenutku početka ablacije te tako služi kao vremenska referenca. Zakočno zračenje je u pravilu neovisno o valnoj duljini te ga susrećemo duž cijelog dostupnog emisijskog spektra.

4

Teorijska razmatranja

4.1 Spektar dvoatomnih molekula

U ovom poglavlju opisan je postupak računanja spektra dvoatomnih molekula. Kratki opis računa je sljedeći: prvo se iz potencijala gornjeg i donjeg stanja izračunaju pripadne vibracijske valne funkcije. Tako dobijemo skup valnih funkcija koje pripadaju energetskim stanjima gornjeg i energetskim stanjima donjeg potencijala. Svakoj valnoj funkciji odgovara jedan vibracijski kvantni broj. Idući korak je račun integrala prekrivanja, a on je daje vjerojatnost prijelaza između dva stanja. Za dobivanje intenziteta prijelaza potrebno je uzeti u obzir još i Hönl-Londonove faktore te relativne naseljenosti stanja. Relativni intenzitet prijelaza dobiva se množenjem integrala prekrivanja, H-L faktora i naseljenosti.

U idućem potpoglavlju opisana je teorijska podloga cijelog postupka.

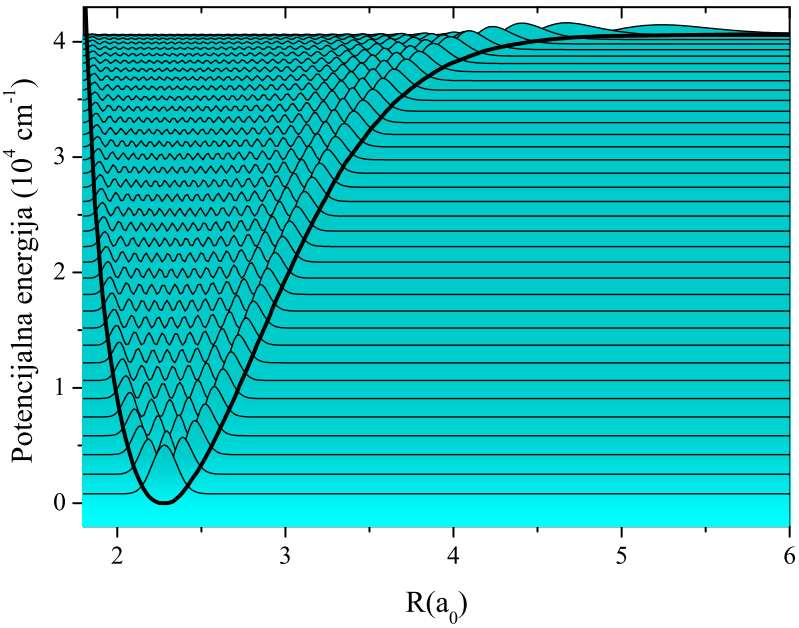
4.1.1 Teorijska pozadina

Dvoatomna molekula može se svesti na problem dva tijela i zatim opisati sljedećom Schrödingerovom jednadžbom:

$$[T + V_{rot} + V(r)]\psi(r) = E\psi(r) \tag{4.1}$$

$$V_{rot} = \frac{h}{8\pi^2 cI} J(J+1) \tag{4.2}$$

gdje je V_{rot} rotacijska energija molekule, *V(r)* potencijalna energija između atoma, a r udaljenost njihovih jezgara. Konstantni predfaktor u V_{rot} naziva se rotacijska konstanta te je vidljivo da ovisi o vrsti molekule preko njenog momenta inercije *I*. Jedan od jednostavnijih načina rješavanja ovakve jednadžbe je pomoću tzv. računanja na rešetci (engl. *Fourier Grid Method*) [63, 64]. Radi se o tome da je prostor u kojem se prostiru



Slika 4.1: Valne funkcije unutar molekularnog potencijala (stanje a' $^3\Sigma^+$ molekule CO)

valne funkcije opisan diskretnim broj položaja r_i. Iz te pretpostavke slijedi da su i impulsi k diskretizirani (k_i). Također, pretpostavlja se da je na granicama područja potencijal beskonačno velik tj. da je valna funkcija nula. Pretpostavimo dalje da se rješenja $\psi(r)$ ove jednadžbe mogu zapisati kao suma određenih jednostavnih funkcija (tj. baze):

$$u_i(x) = \sqrt{\frac{\pi}{K}}\delta(x - x_i) \tag{4.3}$$

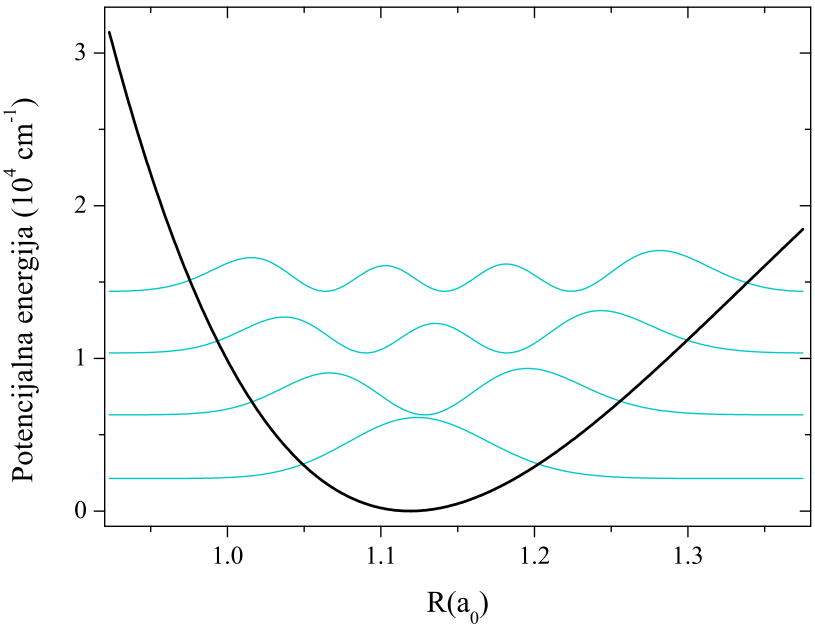
Ovdje indeks i označava redni broj čvora rešetke, a K je maksimalni impuls za dani fazni prostor. Veza između K i prostornog ruba rešetke L je:

$$K = \frac{N\pi}{L} \tag{4.4}$$

L je zapravo širina područja u kojem je definiran potencijal *V(r)*, a N je broj točaka rešetke. Nadalje, zadavanjem baze dane izrazom 4.3, zadani su i matrični elementi operatora kinetičke i potencijalne energije (T, V_{rot} i *V(r)*):

$$T_{ij} = \begin{cases} \frac{\hbar}{2\pi c}\frac{\pi^2}{6\mu L^2}N^2 & \text{i = j} \\ \frac{\hbar}{2\pi c}\frac{1}{\mu L^2}N^2\frac{(-1)^{i-j}}{(i-j)^2} & \text{i} \neq \text{j} \end{cases} \tag{4.5}$$

$$V_{ij} = \delta_{ij}V(r_i) \tag{4.6}$$



Slika 4.2: Valne funkcije unutar molekularnog potencijala (stanje $X^2\Sigma_g^+$ molekule N_2^+)

Ovaj zadnji izraz 4.6 vrijedi i za rotacijsku i za potencijalnu energiju. Vidimo da ta dva člana imaju zapravo samo dijagonalne elemente. Rješavanje jednadžbe 4.1 se sada svodi na dijagonalizaciju ukupnog matričnog operatora $T+V_{rot}+V(r)$. Dobiveni svojstveni vektori odgovaraju valnim funkcijama vibracijskih stanja, a svojstvene vrijednosti njihovim energijama. Na slikama 4.1 i 4.2 prikazani su primjeri izračunanih valnih funkcija te potencijala u kojima prebivaju. Može se uočiti kako potencijal molekule N_2^+ sadrži mnogo manje valnih funkcija nego potencijal molekule CO; to je posljedica njegove malene širine koja se vrlo jasno vidi iz usporedbe raspona osi x.

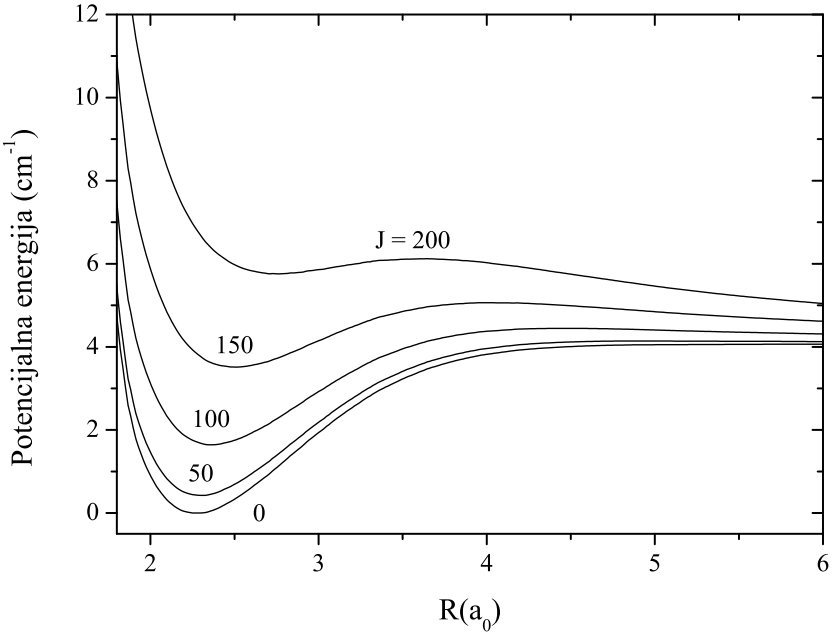
Nakon što smo uspjeli izračunati vibracijske valne funkcije i njihove energije, slijedi izračun integrala preklapanja koji se još naziva i moment prijelaza. On je definiran kao integral umnoška valnih funkcija početnog i konačnog stanja te dipolnog momenta:

$$R = \int \psi_i^* M \psi_j \tag{4.7}$$

Valne funkcije $\psi_{i,j}$ su ukupne valne funkcije tj. sadrže gibanje i elektrona i jezgara. Pod pretpostavkom da molekula ne rotira i da se ukupna valna funkcija može napisati kao umnožak ψ_e i ψ_v, izraz za moment prijelaza 4.7 prelazi u:

$$R = \overline{R_e} \int (\psi_v^i \cdot \psi_v^j) dr \tag{4.8}$$

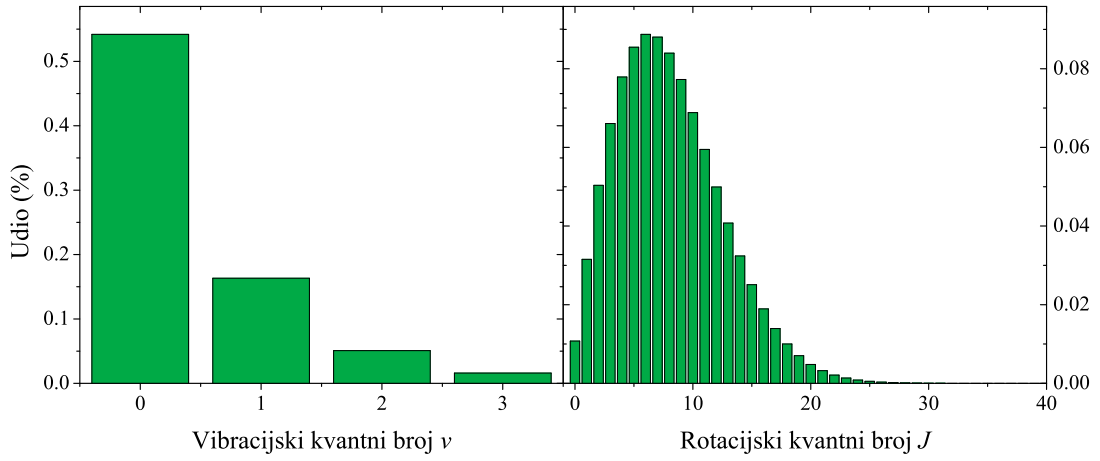
Ovdje je R_e elektronski moment prijelaza (u njega je pospremljen dipolni moment M, jer on ovisi samo o položajima elektrona). Integral koji ostaje više nije prostorni jer smo pretpostavili da molekula ne rotira pa je jedina preostala varijabla udaljenost između jezgara r. Da se rotacija zaista može zanemariti u ovom razmatranju pokazano je u Herzbergu [60].



Slika 4.3: Molekularni potencijal stanja a' $^3\Sigma^+$ molekule CO za različite ukupne kutne količine gibanja J.

Ipak, u stvarnosti molekule rotiraju, a njihova vrtnja uzrokovana je sudarima s drugim molekulama i atomima. Rotacija molekule uvodi u igru dodatni kvantni broj J koji predstavlja ukupnu kutnu količinu gibanja molekule. Ovaj kvantni broj utječe na intenzitet na dva načina: prvi je preko člana $V(r)_{rot}$ 4.2 u Schrödingerovoj jednadžbi 4.1 koji efektivno deformira ukupni potencijal $V(r)$. Za svaki kvantni broj J zato postoji drugi ukupni potencijal $V(r)_{rot} + V(r)$, slika 4.3. Drugi način je preko izbornih pravila koja govore kolika u danom slučaju smije biti razlika između J-a početnog i konačnog stanja.

Nakon izračuna momenta prijelaza, slijedi računanje Hönl-Londonovih faktora i naseljenosti stanja. Naseljenosti stanja opisane su raspodjelama prikazanima na slici 4.4. Vibracijska stanja naseljena su prema Maxwell-Boltzmannovim raspodjeli, dok su rotacijska stanja naseljena prema umnošku Maxwell-Boltzmannove raspodjele i degeneracijskog člana *J(J+1)*. Detalje o tome moguće je pronaći u [60], te stoga ovdje neće biti opisani.



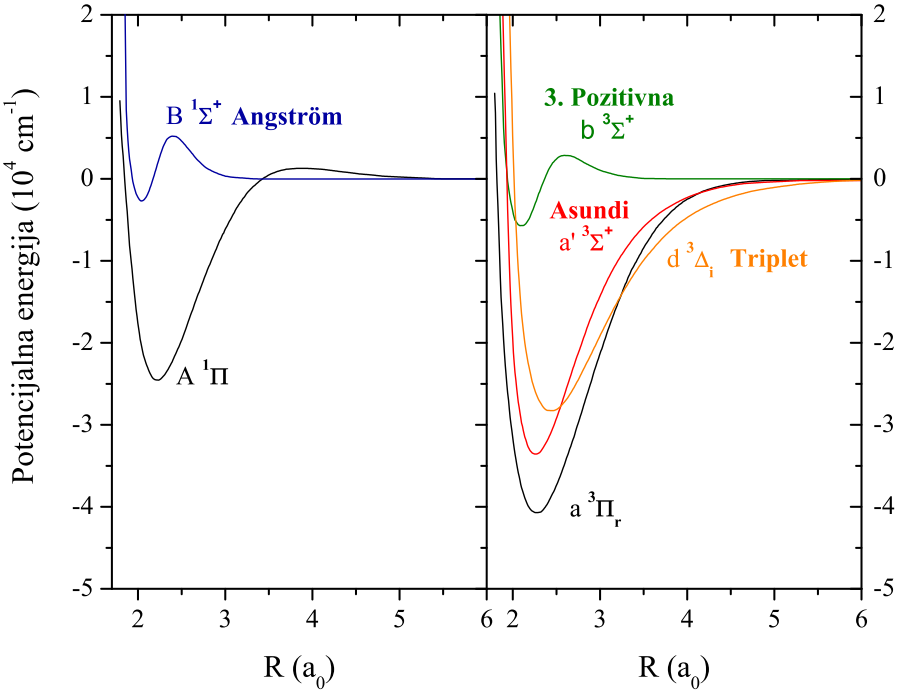
Slika 4.4: Primjer raspodjele naseljenosti po vibracijskim i rotacijskim stanjima na nekoj vibracijskoj i rotacijskoj temperaturi.

4.1.2 Usporedba s eksperimentom

Jedna praktična primjena upotrebe gore opisane teorije jest određivanje rotacijskih i vibracijskih temperatura iz usporedbe simulacije i mjerenih podataka. Rotacijska temperatura određuje se iz rotacijske strukture pojedinog vibracijskog prijelaza, a vibracijska temperatura iz vibracijske strukture cijele vrpce. Kao primjer možemo uzeti molekulu CO. Ako je ova molekula prisutna u plazmi, emisijski spektar će često istovremeno sadržavati nekoliko molekularnih vrpci. Na slici 4.5 prikazani su gornji i donji potencijali kojima odgovaraju četiri najčešće prisutne vrpce: Angström, Asundi, Triplet i 3. Pozitivna. Vidimo da zadnje tri vrpce imaju zajednički donji potencijal (a $^3\Pi_r$) te da se radi o tripletnim molekularnim stanjima. S druge strane, Angström se sastoji od dva singletna potencijala.

Uzimajući u obzir dipolne momente prijelaza za dane potencijale te činjenicu da se radi o heteronuklearnoj molekuli, dobivamo izračunane spektre prikazane na slikama 4.6 i 4.7. U oba slučaja vidimo da je kvalitativno slaganje dosta dobro iako postoje određena odstupanja u odnosima intenziteta pojedinih linija. Također, kod obje vrpce se primjećuje polagano razdvajanje valnih duljina linija kako se J-ovi povećavaju (prema lijevom kraju spektra). To razdvajanje je vrlo vjerojatno posljedica činjenice da upotrijebljeni potencijali nisu potpuno točni.

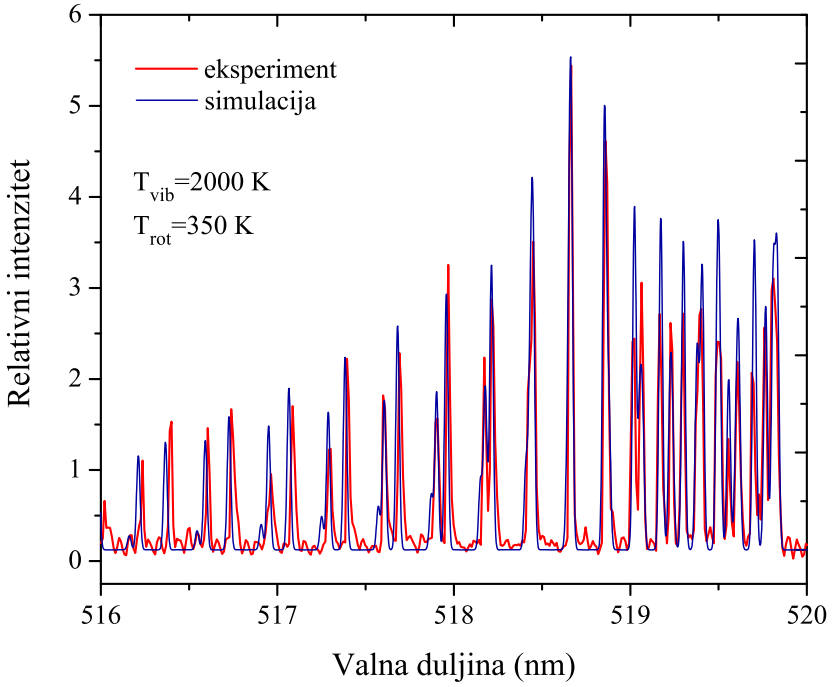
Kod Angström-a je riječ o samo jednom vibracijskom prijelazu s razlučenom rotacijskom strukturom, a kod 3. Pozitiva se radi o cijeloj vrpci s razlučenom vibracijskom, ali ne i rotacijskom strukturom. Da je razlika u spektralnom razlučivanju zaista velika,



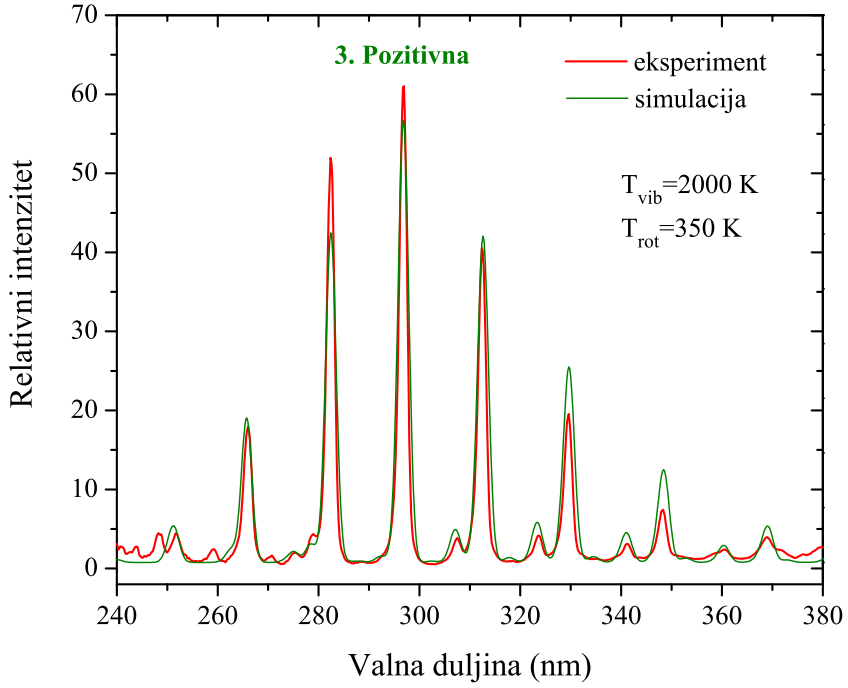
Slika 4.5: Potencijalne krivulje pobuđenih stanja molekule CO.

najočitije se vidi iz usporedbe raspona osi x na te dvije slike. Razlog zašto je korišteno slabo razlučivanje u slučaju 3. Pozitivne vrpce je sljedeći: ako se usporede mjerena i računana 3. Pozitivna vrpca pri visokom razlučivanju, dobivaju se vrlo velika neslaganja kako u položajima linija tako i u relativnim intenzitetima. To je posljedica tripletne strukture gornjeg i donjeg potencijala, a koje nije moguće uključiti u sadašnji model. Jedno, relativno jednostavno, rješenje bilo je da se naprave tri identična izračunana spektra, razmaknuta međusobno za neki mali iznos te se zbroje. Tako se "simuliralo" tripletno cijepanje jednog od potencijala tj. onog dominantnog. Ipak, rezultat nije bio dobar pa smo se zadovoljili niskim razlučivanjem koje zanemaruje tripletno cijepanje, ali daje vrlo dobro slaganje vibracijske strukture. Iz tog razloga, u slučaju 3. Pozitivne vrpce mogli smo odrediti jedino vibracijsku temperaturu. Nasuprot tome, u slučaju vrpce Angström, obje temperature su bile dostupne. Kao što je naznačeno na slikama 4.6 i 4.7, temperature koje daju najbolje slaganje bile su $T_{vib} = 2000$ K te $T_{rot} = 350$ K.

Na slici 4.8 prikazan je veći dio spektra plazme molekule CO. Možemo primijetiti da postoji određeno slaganje između eksperimenta i simulacije, a temperature koje se dobivaju su reda veličine 1000 K za vibracijsku i 100 K za rotacijsku temperaturu. Ovaj rezultat je očekivan jer u pravilu rotacijska temperatura dvoatomnih molekula odgovara

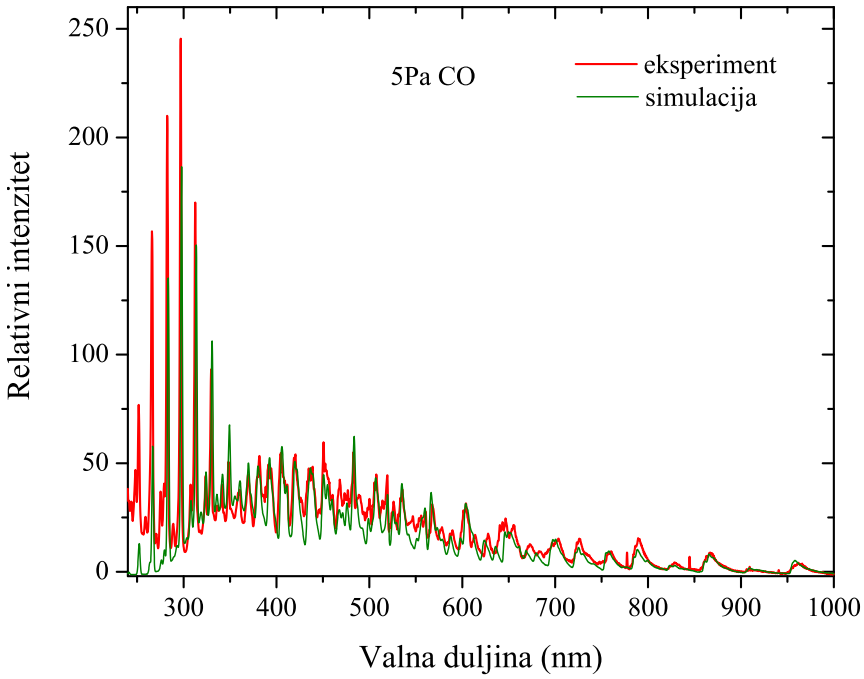


Slika 4.6: Usporedba mjerenog i izračunanog odabranog vibracijskog prijelaza vrpce Angström molekule CO.



Slika 4.7: Usporedba mjerene i izračunane 3. Pozitivne vrpce molekule CO.

temperaturi plina tj. plazme, dok vibracijske temperature mogu biti red veličine više, a što je posljedica različitih kanala pobude [60].



Slika 4.8: Usporedba mjerenog i izračunanog spektra molekule CO. Temperature su sljedeće: 3. Pozitiv (T_{vib} = 2000 K, T_{rot} = 350 K), Angström (T_{vib} = 2000 K, T_{rot} = 350 K), Triplet (T_{vib} = 2000 K, T_{rot} = 700 K), Asundi (T_{vib} = 2000 K, T_{rot} = 700 K).

5 Rezultati

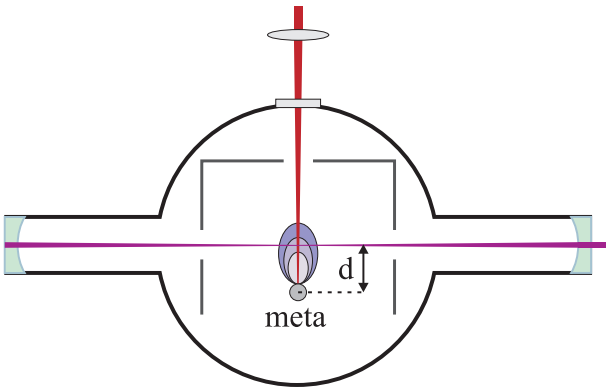
U ovom poglavlju prikazani su rezultati mjerenja cilj kojih je bio ustanoviti na koji način pozadinski plin utječe na proces ablacije. Mjerenja su uključivala emisijsku i apsorpcijsku optičku spektroskopiju prilikom ablacije u različitim tlakovima helija i argona. Kao mete za ablaciju korišteni su čelik, aluminij, galij-arsenid te grafit.

5.1 Širenje i raspršenje laserski proizvedene plazme željeza[†]

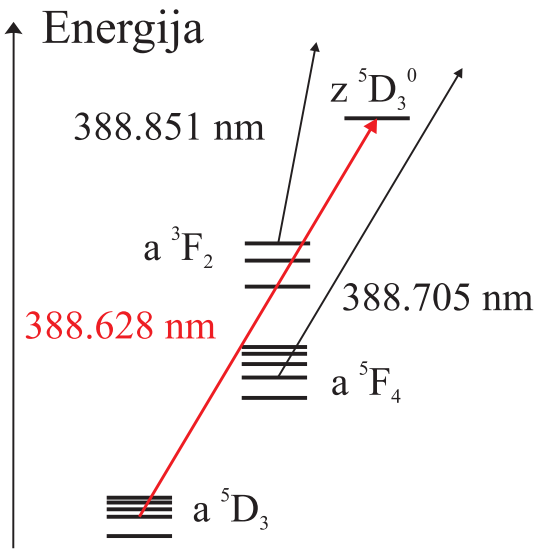
S obzirom na to da u trenutku svog nastanka laserski proizvedena plazma ima vrlo visok tlak, većina ablatiranih čestica biva izbačena u smjeru okomito na površinu mete. Prema Harilalu [65], nakon što laserski puls prođe, odvajanje čestica s površine mete je zanemarivo, ali s druge strane, eksperimenti su pokazali da postoje zapravo dva oblaka plazme koja se šire različitim brzinama. Jedno od objašnjenja postojanja drugog oblaka dali su Mahmood et al. [66] predlaganjem hipoteze da se nakon završetka laserskog pulsa, te njime izazvanog prvog isparavanja, događa drugo isparavanje kojemu je uzrok snažno zračenje iz oblaka plazme odmah iznad površine. S druge strane, iako se oblak plazme kao cjelina udaljava od mete, zbog sudara s okolnim plinom i sudara čestica unutar samog oblaka, dio ablatiranog materijala se uspijeva vratiti nazad na metu te se i tako dobiva efektivno cijepanje oblaka plazme. Ovakav efekt raspršenja unazad (engl. *backscattering*) se obično opaža posrednim putem, bilo promatranjem depozita na meti bilo pomoću tehnika brzog fotografiranja. Osim sudara među česticama, Gonzalo et al. su pokazali da je raspršenje unazad izraženije ako se oko mete nalaze prepreke. Simulacije Monte

[†] Rezultati prikazani u ovom poglavlju objavljeni su u radu M. Bišćan, S. Milošević, Expansion and backscattering of laser produced Fe plasma plume, *Spectrochim. Acta B* 68 (2012) 34–39

Carlo pokazale su da ovisno o tlaku pozadinskog plina, unazad može biti raspršeno do 20% atoma [67–69].



Slika 5.1: Eksperimentalni postav za mjerenje koncentracije ablatiranih čestica iznad i ispod mete.



Slika 5.2: Shematski prikaz jednog dijela energetskih stanja atoma željeza. Crvenom strelicom označen je promatrani prijelaz.

Jedna od značajki laserski proizvedenih plazmi je razdvajanje oblaka plazme na dvije ili čak tri komponente različitih brzina [65, 66, 70, 71]. Kako su primijetili Wood [71] i Nevolin [72], čestice iz brze komponente mogu imati značajan utjecaj na filmove ili ih čak oštetiti tijekom naparavanja. Uklanjanje ili izbjegavanje takvih energetskih čestica je stoga bitno iz perspektive naparavanja tankih filmova. Jedna od mogućnosti koja se nudi je korištenje unazad raspršenih čestica. U ovom odjeljku stoga opisujemo rezultate

mjerenja kinetike atoma željeza u osnovnom stanju tijekom laserske ablacije iznad i ispod ablacijske mete. Mjerenja su izvedena metodom CRDS, a dobiveni apsorpcijski profili linija analizirani su usporedbom s modelom ablacije koji u obzir uzima kutnu i brzinsku raspodjelu ablatiranog materijala [73, 74]. Eksperiment se temelji na činjenici da atomi koji izlijeću s mete imaju dvije komponente brzine; prvu okomitu,a drugu paralelnu s osi rezonatora. Širina apsorpcijskih linija, u slučaju zanemarivih ostalih mehanizama širenja, povezana je s paralelnom komponentnom, a dolazak apsorbirajućih atoma u os rezonatora s okomitom komponentom brzine. Iz mjerenja se zato mogu izvući informacije o brzini gibanja oblaka plazme.

Eksperimentalni postav temelji se na onom opisanom u poglavlju 3, uz manje preinake, a koje su vezane uz mjerenje apsorpcije iznad i ispod mete, slika 5.1. Mjerenje iznad mete daje informaciju o atomima koji se gibaju od mete, a mjerenje ispod mete daje informaciju o atomima raspršenim unazad. Kao meta korišten je čelični štapić širine 0.6 cm postavljen na rotirajuće postolje da se izbjegne pretjerano oštećenje površine. Cijeli sustav je ispumpavan prvo *roots* pumpom, a kasnije difuzijskim pumpama do tlaka od 10^{-5} mbar. Nakon toga, tlak je po potrebi dizan upuštanjem protoka helija. Promatrani apsorpcijski prijelaz a $^5D_3 \rightarrow z\ ^5D_3^0$ shematski je prikazan na slici 5.2 debljom strelicom. S obzirom da se radi o prijelazu iz osnovnog stanja, mjerenjem njegove apsorpcije može se dobiti vrlo dobra ocjena koncentracije atoma željeza u oblaku plazme. Svaki apsorpcijski profil dobiven je usrednjavanjem 24 signala: za svaku valnu duljinu valna forma je snimljena osam puta te zatim usrednjena, a svaki raspon valnih duljina tj. apsorpcijski profil, izmjeren je tri puta, što zajedno daje 24 mjerenja svake točke.

Eksperimentalni podaci interpretirani su usporedbom s izračunanim profilima linija. Model u kojemu su se računali apsorpcijski profili uzima u obzir sve relevantne eksperimentalne parametre vezane uz CRDS: vremenska i prostorna rezolucija te kutna i brzinska raspodjela atoma što izlijeću s površine tijekom ablacije. Za kutnu raspodjelu uzeta je Gaussova raspodjela pri čemu je njena širina σ slobodan parametar. Prema Sristavi et al. [75], Gaussova raspodjela najbolje opisuje kutni oblik širenja laserski proizvedene plazme pri vrlo niskim tlakovima. Za raspodjelu brzina upotrijebili smo pomaknutu Maxwell-Boltzmannovu raspodjelu s dva parametra; srednjom brzinom pomaka i temperaturom. Temperatura nam služi kao procjena ukupne širine raspodjele po brzinama. Model sam po sebi ne može razlikovati čestice koje se gibaju iznad i ispod mete te smo ove dvije grupe simulirali svaku posebno, s različitim parametrima procijenjenim drugim metodama. Kutna raspodjela čestica raspršenih unazad također je opisana Gaussovom raspodjelom, ali sa sredinom izrezanom do nekog kuta α. Na taj način simulirano je zasjenjenje samom metom koja ne dopušta da čestice dođu ravno ispod nje, slika 5.1. Također,

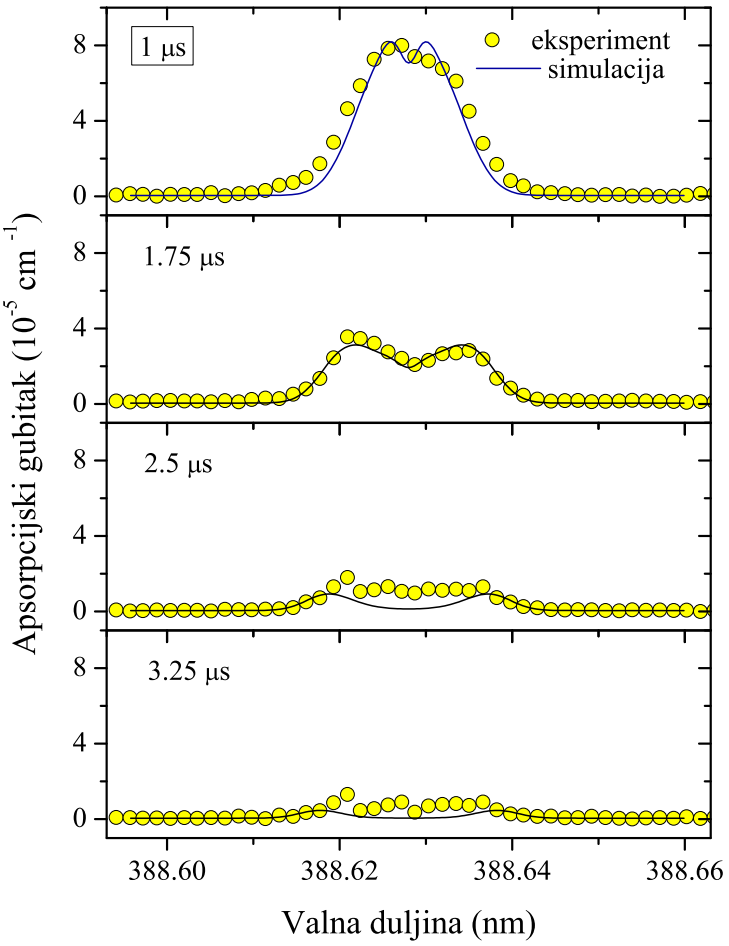
za čestice koje se gibaju prema gore pretpostavlja se da imaju svoj izvor u jednoj točki na površini mete dok za raspršene čestice uzimamo da dolaze iz jedne točke na nekoj visini h iznad mete. Parametri upotrijebljenih raspodjela dani su u tablici 5.1.

Tablica 5.1: Parametri kutnih i brzinskih raspodjela potrebni da se dobije najbolje slaganje s izmjerenim apsorpcijskim profilima

	Iznad	Ispod
temperatura (K)	15000	6000
brzina (10^5 cm/s)	8.7	3.3
širina (^{o})	25	35
granični kut (^{o})		40

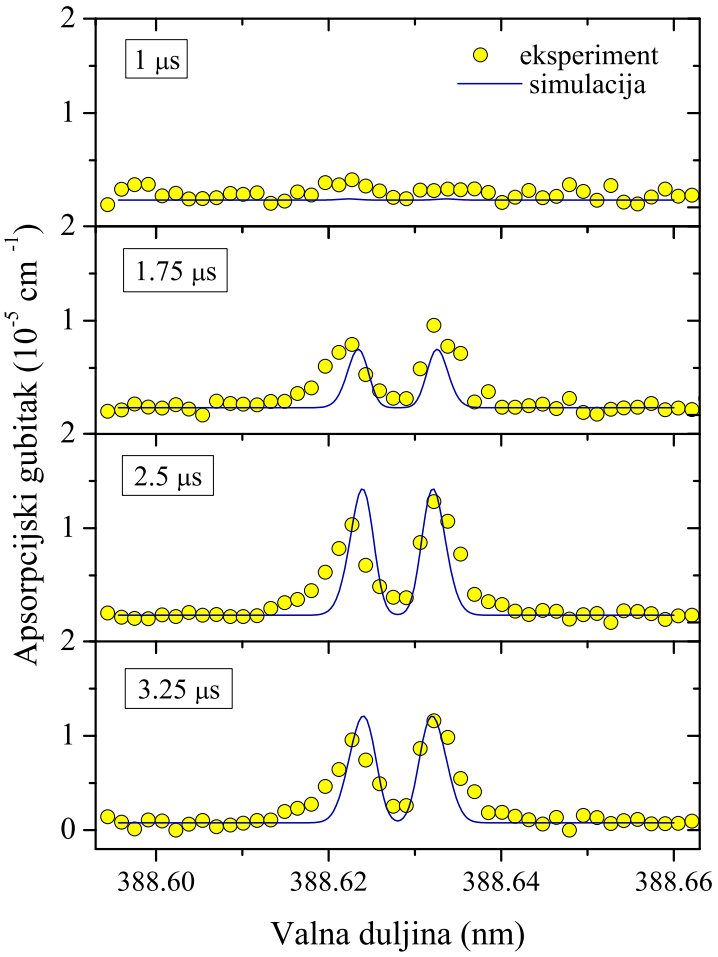
5.1.1 Mjerenja apsorpcije iznad mete

Slika 5.3 prikazuje mjerene i računane oblike linija na danoj visini d iznad mete u ovisnosti o vremenu t_k nakon ablacije. Os y odgovara vrijednosti $l_{abs} \cdot k_v/L$ (cm^{-1}). U ranim vremenima t_k širenja plazme oblici linija su prvenstveno određeni atomima koj se udaljavaju od mete potpuno okomito na njenu površinu (imaju dominantnu okomitu komponentu brzine) jer oni prvi dolaze do osi rezonatora. Stoga, očekujemo čisti Gaussov profil. S obzirom na to da se širenje plazme može promatrati kao širenje zakrivljene valne fronte, u kasnijim vremenima profil linije će biti sve manje pod utjecajem atoma s jakom okomitom komponentom, a sve više pod utjecajem atoma sa značajnom paralelnom komponentom. Tako na primjer za $t_k = 1750$ μs i $d = 1.3$ cm, oblik linije pokazuje dvostruki Gaussov profil zbog Dopplerovog cijepanja. Na većim udaljenostima d cijepanje se pojavljuje u kasnijim vremenskim prozorima t_k. Efektivni put apsorpcije l_{ef} može se procijeniti na temelju modeliranja ili vizualno, s time da je ovaj drugi pristup nepouzdan jer apsorbirajući medij ne mora nužno zračiti. S obzirom na to da je plazma modelirana kutnom Gaussovom raspodjelom, očito je da između parametara efektivnog apsorpcijskog puta l_{ef} i širine raspodjele σ postoji jednoznačna veza (za danu visinu d). U modeliranju je zato umjesto parametra l_{ef} korišten parametar σ. Korištenjem jednadžbe 3.12 zajedno s vremenom života τ gornjeg stanja od 81.1 ns [76] te efektivnim apsorpcijskim putem l_{ef} od 1.2 cm, dobivamo da maksimalna koncentracija atoma Fe I u stanju a $^5D_3$ iznad mete iznosi oko $2.2 \cdot 10^{11}$ cm^{-3}. S obzirom da su kutne raspodjele opisane Gaussovom raspodjelom, mjerene koncentracije predstavljaju zapravo srednje koncentracije u osi rezonatora. Usporedbom eksperimentalnih i simuliranih profila linija vidimo da se Dopplerovo cijepanje može objasniti već samo običnim širenjem oblaka apsorbirajućih čestica. Kako će biti



Slika 5.3: Mjereni i izračunani profili linije na udaljenosti $d = 13$ mm iznad mete

pokazano kasnije, utjecaj čestica raspršenih unazad se na ovoj visini d iznad mete može zanemariti.

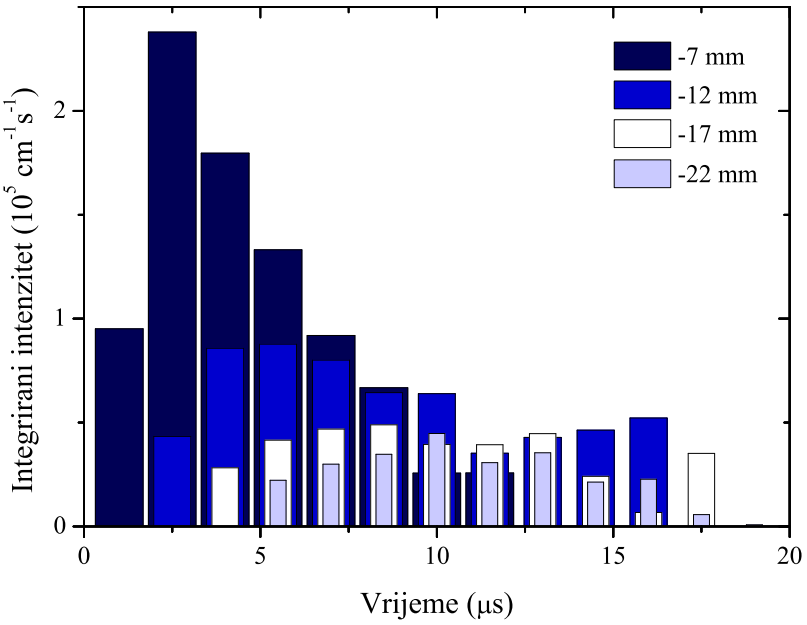


Slika 5.4: Mjereni i izračunani profili linije na udaljenosti d = -7 mm iznad mete

5.1.2 Detekcija Fe raspršenog unazad

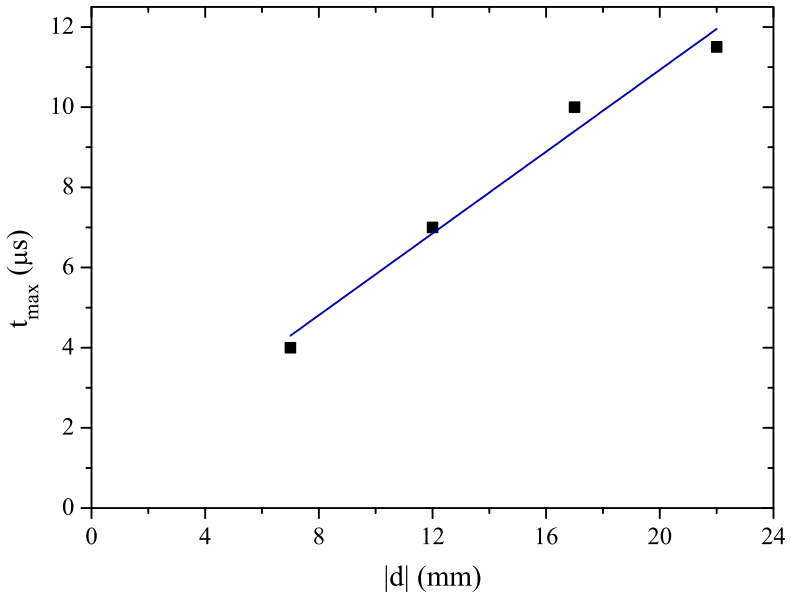
Ispod mete moguće je mjeriti jedino koncentracije atoma raspršenih unazad. Slika 5.4 prikazuje vremensku promjenu mjerenog i izračunanog apsorpcijskog profila na danoj visini d. Ako usporedimo sa slikom 5.3 vidimo da su apsorpcijski gubici red veličine manji nego iznad mete, znak da je samo manji dio atoma raspršen unazad. Od tih atoma oni koji imaju dovoljno veliku okomitu komponentu brzine bit će blokirani samom metom, a što će se u mjerenjima manifestirati kao smanjeni intenzitet u sredini linije. Dopplerovo širenje i/ili cijepanje time će biti još naglašeniji.

Dopplerovo širenje sa slike 5.3 odgovara paralelnoj komponenti brzine od oko $3 \cdot 10^5$ cm/s. Pod pretpostavkom da ukupna brzina ne može biti veća od brzine atoma koji se



Slika 5.5: Integrirani apsorpcijski gubici na različitim udaljenostima d ispod mete

detektiraju iznad mete te uzimajući u obzir geometrijske faktore (veličina i oblik mete te dimenzije vakuumske komore), moguće je procijeniti najmanju i najveću moguću srednju vrijednost okomite komponente brzine raspršenih čestica. Raspon koj se dobiva jest od 1.5 do $8.5{\cdot}10^5$ cm/s. Ove vrijednosti onda daju donju (0.3 mm) i gornju (3.9 mm) vrijednost efektivne visine h s koje se raspršene čestice počinju vraćati prema meti. Nažalost, nepouzdanost u h utječe na nepouzdanost u okomitoj komponenti brzine i kutnom zasjenjenju od strane mete. Ipak, ako napravimo simulacije na tim gore spomenutim graničnim efektivnim visinama, dobivamo dva vrlo različita rezultata. Za minimalnu visinu od 0.3 mm i zasjenjenje od 65° (koje odgovara parametru σ u Gaussovoj raspodjeli modela) dobivamo dobro slaganje s mjerenim poluširinama linija, ali ne i ukupnim intenzitetima u vremenu. S druge strane, rezultat je suprotan za visinu od 3.9 mm i zasjenjenje od 4°. To znači da su najbolji parametri negdje između. Slika 5.5 prikazuje kako se integrirani intenzitet mijenja smanjenjem apsolutne vrijednosti udaljenosti $|d|$. Vidimo da je za svaki $|d|$ integrirani apsorpcijski gubitak različit te doseže maksimum za različita vremena. Crtajući vremenski položaj maksimuma t_{maks} integriranog apsorpcijskog gubitka u ovisnost o udaljenosti d ispod mete, moguće je procijeniti brzinu raspršenih čestica te efektivnu visinu h. Tako dobivamo gotovo linearnu ovisnost, kako je prikazano na slici 5.6. S obzirom na to da se raspršenje ablatiranih čestica događa odmah iznad površine mete, ova linearna ovisnost ukazuje da se čestice nakon raspršenja gibaju konstantom brzinom te se njihovo

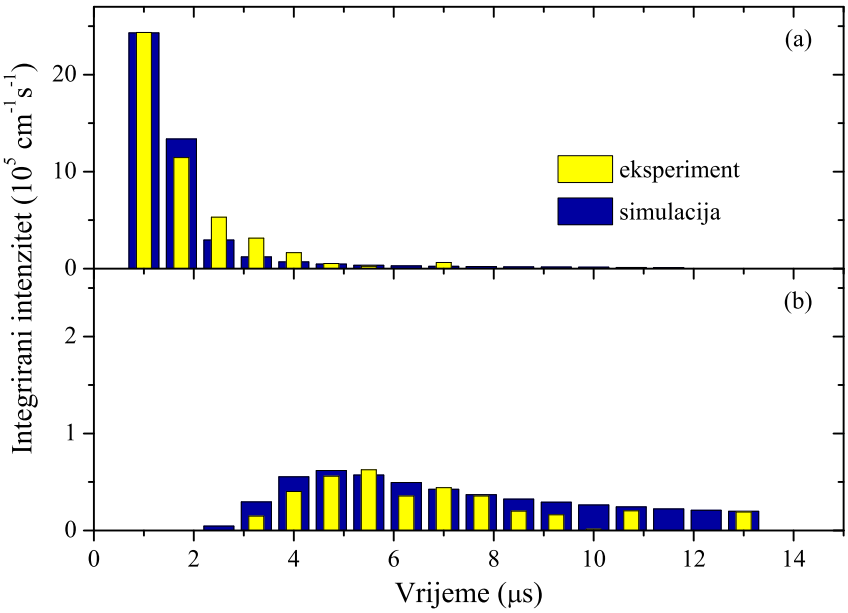


Slika 5.6: Vremenski položaj maksimuma integriranog apsorpcijskog gubitka u ovisnosti o udaljenosti d ispod mete.

kretanje zato može promatrati kao slobodna ekspanzija. Prilagodbom podataka sa slike 5.6 na izraz za vremenski položaj maksimuma $t(d)$:

$$t(d) = \frac{d+h}{v\sqrt{1-\frac{9}{(3+h)^2}}} \tag{5.1}$$

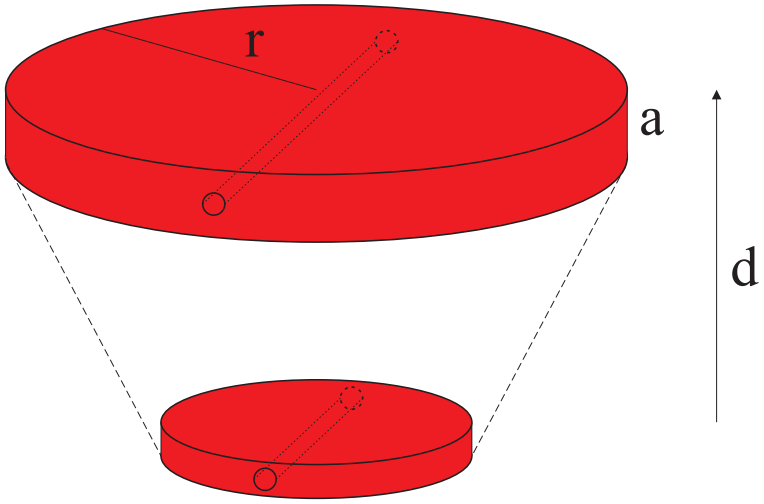
dobivamo srednju brzinu $v_m = 2.7 \pm 0.6 \cdot 10^5$ cm/s. Za usporedbu, brzina neraspršenih atoma ranije je procijenjena na oko $1 \cdot 10^6$ cm/s. Također, dobiva se i efektivna visina h na kojoj se raspršenje događa ($h = 1 \pm 2$ mm). Visina izvora h i udaljenost od mete d u jedn. 5.1 izražene su u mm. Na slici 5.7 prikazani su integrirani apsorpcijski gubici iznad (a) i ispod (b) mete u ovisnosti o vremenu. Možemo zapaziti da se ablatirani materijal ne širi kao kontinuirani mlaz čestica nego kao nakupina te zbog toga u nekom trenutku doseže maksimum koncentracije, na danoj visini. Iznad mete raspodjela u vremenu je uža dok je ispod mete puno šira i s kašnjenjem maksimuma od oko 5 μs. Ove dvije raspodjele odgovaraju dvjema grupama čestica od kojih je prva brža i uniformnija u brzini, a druga sporija i s većim rasapom. Usporedba sa simulacijama pokazuje da se i gibanje raspršenih čestica ispod mete može opisati slobodnom ekspanzijom. Parametri korišteni u simulaciji dani su u tablici 5.1. Bitno je napomenuti da je skala osi y na slici 5.7 proporcionalna ukupnom broju apsorbirajućih čestica u osi rezonatora te red veličine



Slika 5.7: Vremenska ovisnost integriranih intenziteta na **(a)** udaljenosti d = 13 mm iznad i **(b)** d = -12 mm ispod površine mete.

manja u slučaju raspršenih atoma. Uzimajući obzir integrirane apsorpcijske gubitke sa slike 5.7 te zasjenjenje metom dobiva se da raspršeni atomi čine oko 10% ablatiranog materijala.

5.1.3 Utjecaj tlaka

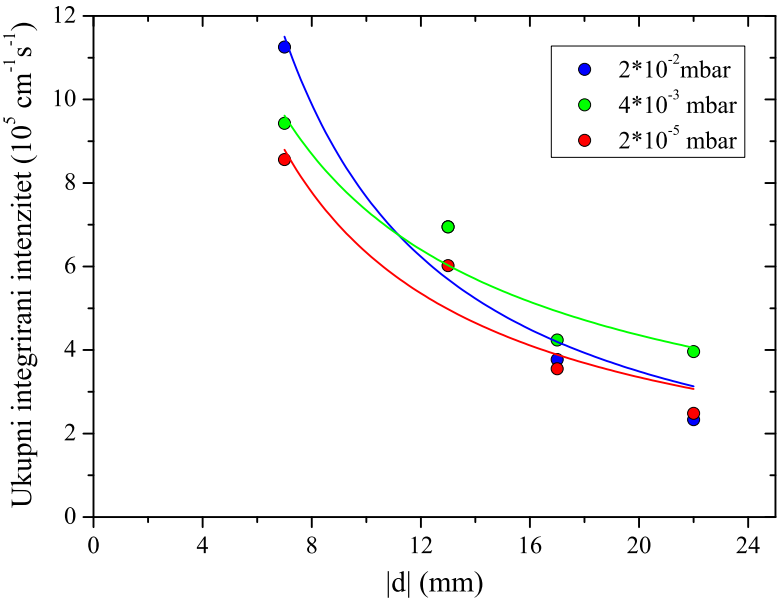


Slika 5.8: Shematski prikaz širenja plazme aproksimirane diskom.

Na slici 5.8 prikazano je širenje oblaka plazme aproksimirano širenjem diska. Bolja aproksimacija bila bi širenje sferične ljuske, ali i ova je dovoljna za razmatranje koje slijedi. Pod pretpostavkom da se disk plazme s povećanjem udaljenosti d od točke ablacije širi linearno u svim dimenzijama (tj. u polumjeru r i debljini a) slijedi da su brojevi N_1 i N_2 čestica koje se nalaze unutar osi rezonatora na dvije različite visine jednaki:

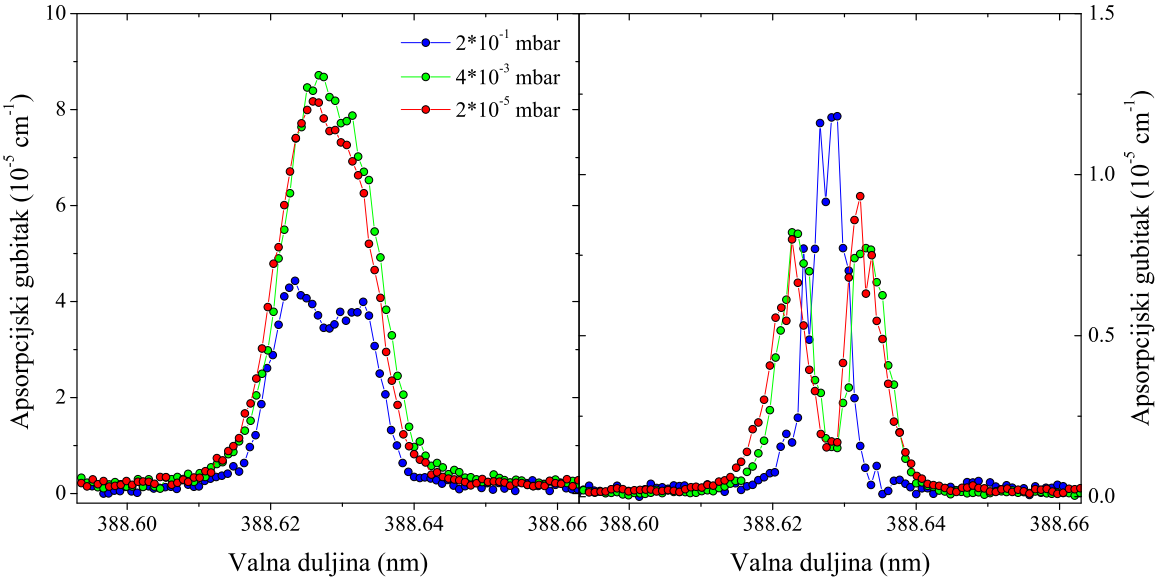
$$\begin{aligned} N_1 &= \rho_1 A 2 r_1 = \frac{N 2 r_1}{r_1^2 \pi a_1} = \frac{2N}{F^2 d^2 \pi a_1} \\ N_2 &= \rho_2 A 2 r_2 = \frac{N 2 r_2}{r_2^2 \pi a_2} = \frac{2N}{F^2 d^2 \pi a_2} \end{aligned} \tag{5.2}$$

Ovdje je pretpostavljena linearna veza (faktor F) polumjera i debljine diska s visinom d iznad mete na kojoj se disk nalazi. A je površina snopa egzimerskog lasera. S druge strane, integrali prikazani na slici 5.5 proporcionalni su broju apsorbirajućih čestica u danom vremenskom prozoru te je stoga njihova suma jednaka ukupnom broju apsorbirajućih čestica koje prolete kroz os rezonatora. To sumiranje jednako je množenjem izraza 5.2 debljinom diska a. Time se dobiva da je broj detektiranih čestica na danoj visini obrnuto proporcionalan toj visini. Prilagodba danih podataka na funkciju a/d^b daje vrijednost parametra b od -1.0±0.2. Slične vrijednosti dobivaju se za mjerenja na višim tlakovima, slika 5.9. Iz toga možemo zaključiti da je aproksimacija da se raspršenje atoma događa samo u malenom volumenu iznad mete dobra za objašnjenje mjerenih podataka. Slika

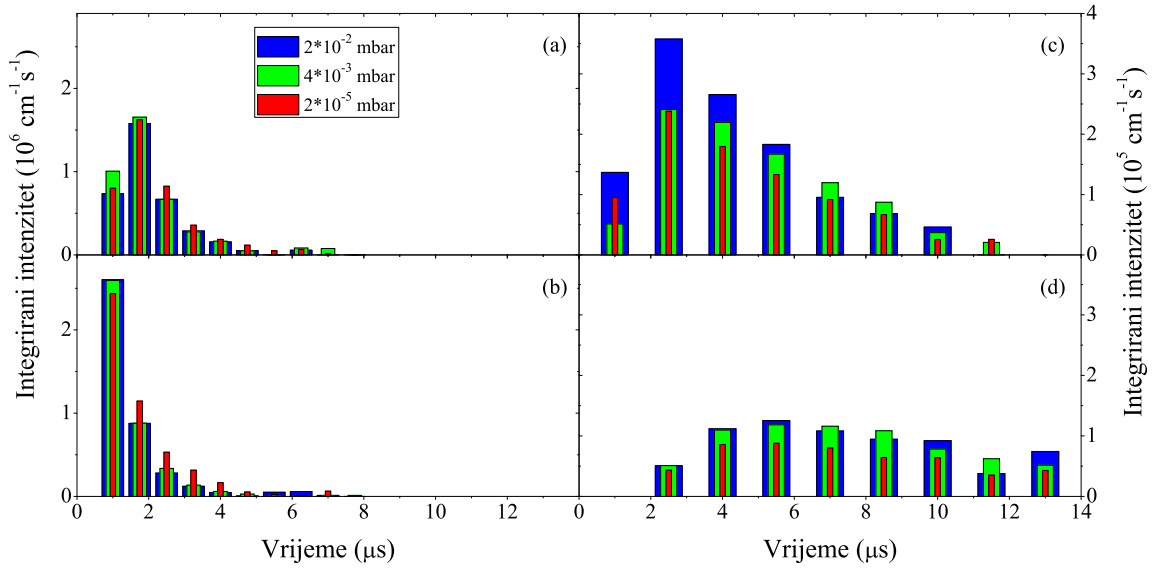


Slika 5.9: Zbroj integrala prikazanih na slici 5.5 u ovisnosti o udaljenosti d ispod mete pri različitim tlakovima helija.

5.10 prikazuje kako se apsorpcijske linije mijenjaju s povećanjem pozadinskog tlaka helija iznad (a) i ispod (b) mete. Vidimo da porast tlaka na $4 \cdot 10^{-3}$ mbar ima zanemariv utjecaj na kutnu i brzinsku distribuciju dok se daljnjim povećanjem na $2 \cdot 10^{-1}$ mbar količina apsorbirajućih čestica smanjuje i apsorpcijske linije mijenjaju svoj oblik. Oko 10^{-1} mbar signal raspršenih čestica se blago smanji i željezova linija nije više pocijepana što ukazuje na promjenu kutne distribucije. Vizualno, na ovom tlaku se pojavljuje sjajna kugla svjetla iznad mete. Približavanjem tlaku od 1 mbar apsorpcijski signal se smanjuje, a istovremeno se povećavaju: saturacija zbog prevelike koncentracije atoma i šum. Na slici 5.11 prikazane su vremenske ovisnosti integriranih apsorpcijskih gubitaka za različite tlakove helija i visine od $d = 13$ mm (a) i $d = 18$ mm (b) iznad te $d = -7$ mm (c) i $d = -12$ mm (d) ispod mete. Može se primijetiti da povećanje tlaka ne mijenja značajno broj apsorbirajućih čestica iznad mete iako je vizualno oblak plazme manji. Daljnjim povećanjem tlaka ukupni broj čestica na $d = -7$ se povećava. Isti efekt, ali puno slabiji, vidljiv je i na $d = -17$ mm te se općenito može pripisati jačem zadržavanju čestica uz površinu mete pri višim tlakovima.

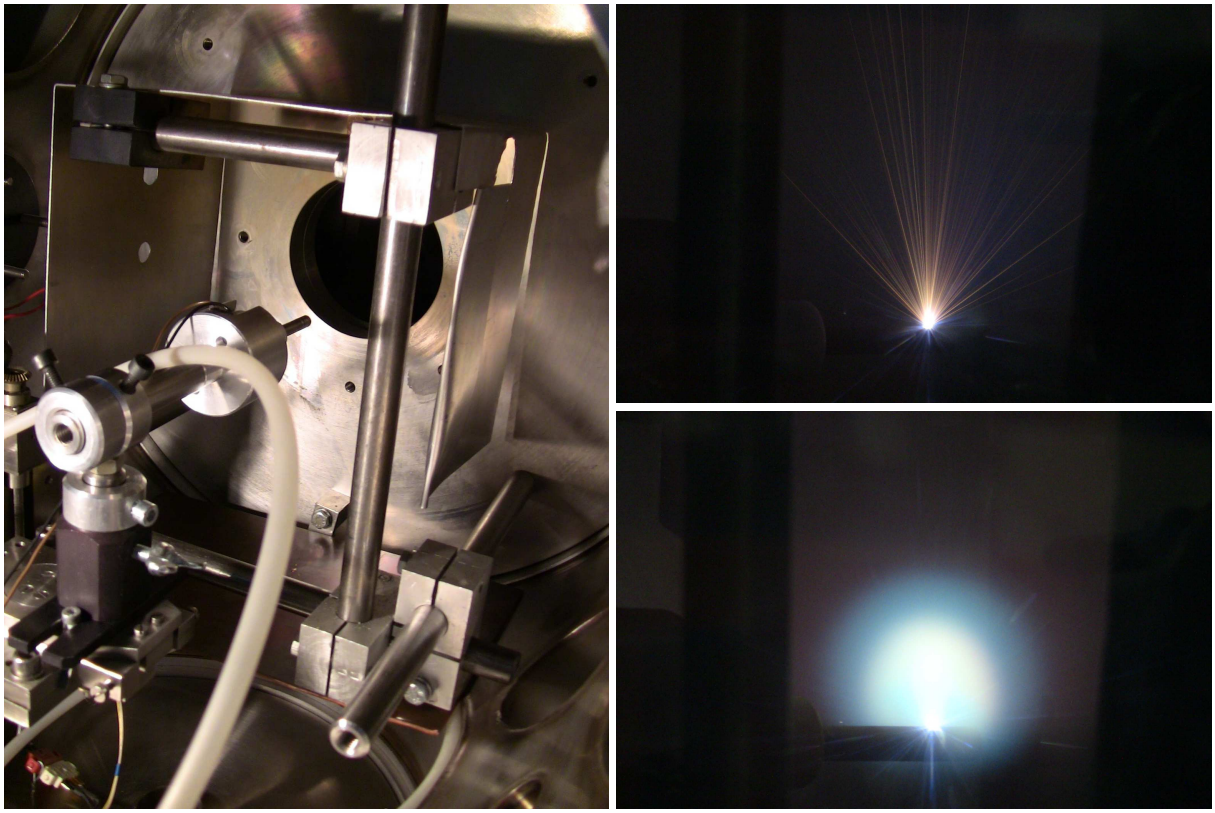


Slika 5.10: Profili linija na udaljenostima d = 13 mm iznad (lijevo) te d = -7 mm ispod (desno) površine mete pri različitim tlakovima helija.



Slika 5.11: Integrirani apsorpcijski gubici na udaljenostima **(a)** d = 18 mmm i **(b)** d = 13 mm iznad te **(c)** d = -7 mm i **(d)** d = -12 mm ispod površine mete ovisnosti o tlaku. Integrali su računani za τ_{maks}.

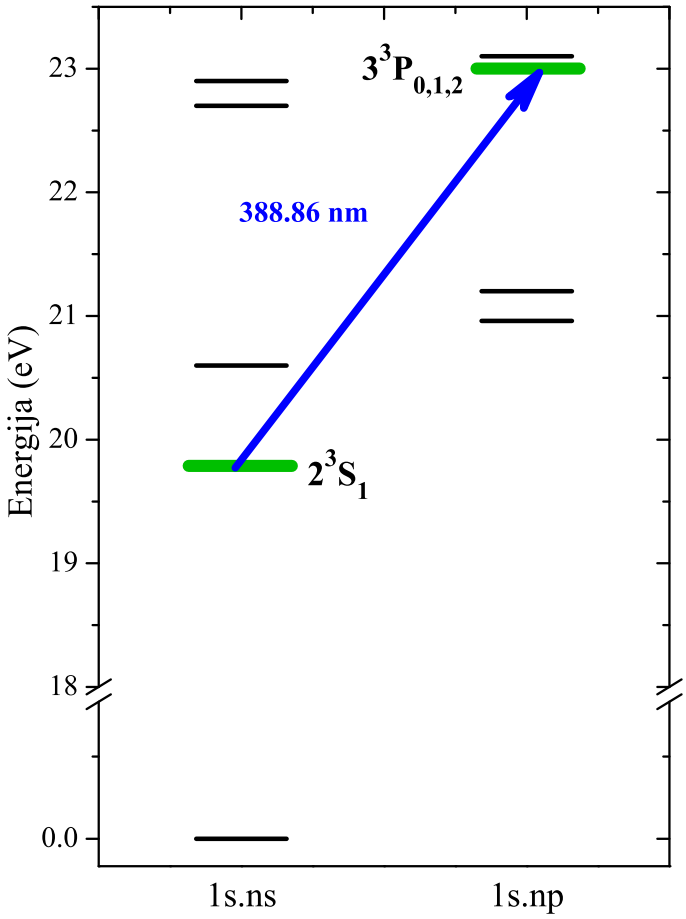
5.2 Stvaranje metastabilnog helija na niskim tlakovima[§]



Slika 5.12: Fotografije postava za ablaciju te primjer dobivenih plazmi grafita i željeza u atmosferi helija.

Metastabilno stanje $1s2s^3S_1$ neutralnog atoma helija na 19.8 eV je najdulje živuće atomsko stanje s karakterističnim vremenom života od 7870 s [77]. Važnost metastabilnih atoma leži u činjenici da oni nose veliku količinu energije i to kroz dugo vrijeme. U sudarima, metastabili mogu svoju energiju prenijeti na ostale čestice te ih tako ili pobuditi ili ionizirati (Penningova i asocijativna ionizacija). Metastabilni helij zbog toga utječe na sastav i energetiku (ili temperaturu) laserski proizvedene plazme. Kontrolirana proizvodnja metastabilnog helija je zato zanimljiva za različita područja istraživanja. Na primjer, utjecaj na sastav plazme važan je s gledišta metode pulsne laserske depozicije (PLD) pri kojoj svojstva naparenih filmova ovise o oblaku laserski proizvedene plazme [78]. U analizama

[§] Rezultati prikazani u ovom poglavlju objavljeni su u radu M. Bišćan, S. Milošević, Production of metastable 2^3S_1 helium in a laser produced plasma at low pressures, *Spectrochim. Acta B* 81 (2013) 20–25

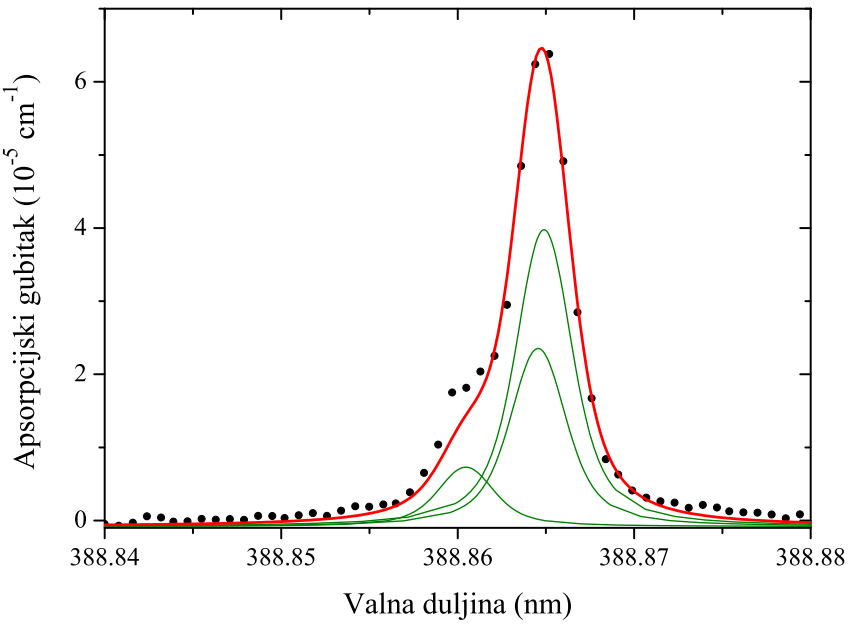


Slika 5.13: Energetski dijagram atoma helija. Strelica označava promatrani prijelaz iz metastabilnog stanja.

organskih i anorganskih uzoraka pomoću laserske ablacije, helij se često susreće kao pozadinski plin koji poboljšava detekcijska svojstva optičke emisijske spektroskopije. U 2001. g. Matsuta et al. su objedinili lasersku ablaciju s helijevim niskotlačnim tinjavim izbojem i određenim prednaponom te postigli snažniju pobudu ablatiranog materijala [26]. Proboj plazme helija na tlakovima ispod atmosferskog proučavao je također i Camacho [22]. Osim ovih niskotlačnih primjena, interakcija helija s ablatiranim materijalom zanimljiva je i na atmosferskom tlaku pri upotrebi LIBS-a. Ramli et al. [24] pokazali su da prisustvo helija smanjuje široki kontinuum u optičkim emisijskim spektrima i smanjuje Starkovo širenje spektralnih linija. Nedavno, Suliyanti et al. demonstrirali su poboljšanje omjera signala i šuma te granice detekcije pri vrlo malim energijama lasera (2.5 mJ) [25]. Kao izrazito po-

godna za apsorpcijsku dijagnostiku plazme pokazala se helijeva linija na 388.8648 nm čije je donje stanje zapravo gorespomenuto metastabilno stanje [79]. O našim istraživanjima proučavali smo ulogu ablatiranog materijala na gustoću metastabilnog helija u plazmi. Energetski dijagram nekih odabranih stanja prikazan je na slici 5.13.

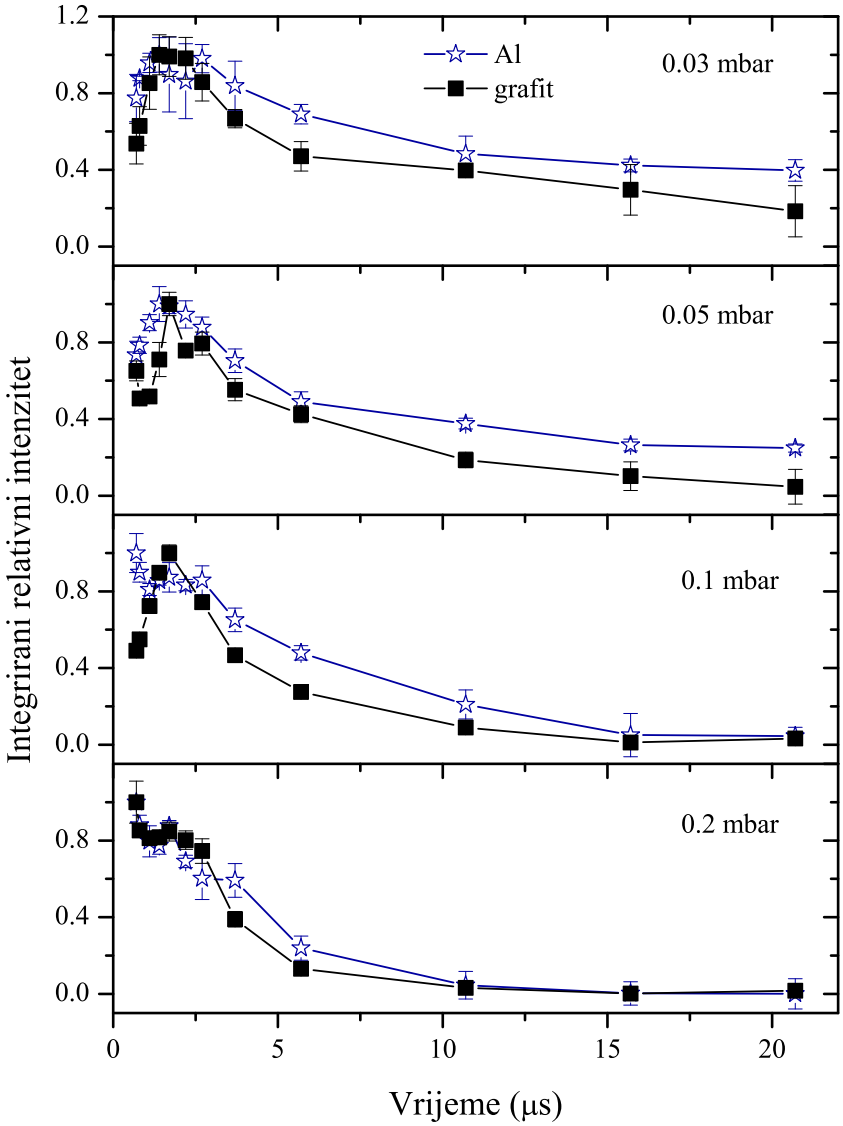
Eksperimentalni postav odgovara onom opisanom u poglavlju o eksperimentalnim tehnikama i prikazanom na slici 3.4. Mjerenja su izvođena u vakuumskoj komori od 40 litara koja je ispumpavana upotrebom *roots* pumpe do minimalnog tlaka od 10^{-3} mbar. Helij je upuštan u komoru preko mjerača protoka ($\approx$ 200 mL/min) te je tlak održavan na određenim vrijednostima u rasponu od 0.03 do 0.2 mbar. Za ablaciju je korišten laser Brilliant čije su karakteristike opisane u poglavlju 3. Energija laserskog pulsa mijenjana je promjenom vremenskog razmaka između bljeskalica i Q-switch-a lasera te mjerena pomoću mjerača energije Nova II (Ophir). Na taj način energija laserskog pulsa koji je ulazio u komoru bila je od 6.9 do 68 mJ, kako je opisano u poglavlju 3. To je davalo tok energije na površini mete od 0.8 do $10.9{\cdot}10^9$ W/cm^2. Vremenski razmak između dva uzastopna laserska pulsa iznosio je oko dvije sekunde i postignut je kompjuterskom kontrolom. Kraći razmaci pokazali su se nepogodnima jer je kod njih dolazilo do smanjenja signala, vjerojatno kao posljedica termalnih efekata na površini mete.



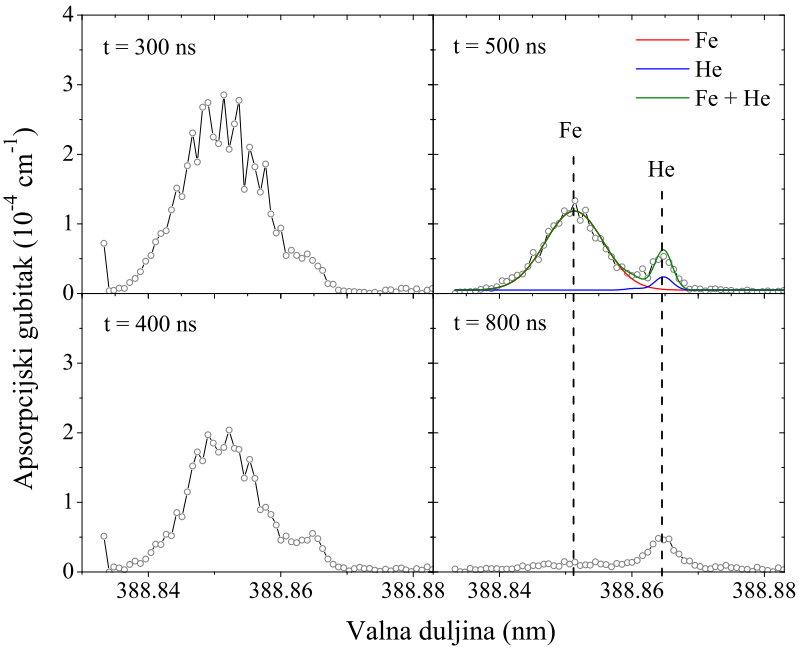
Slika 5.14: Mjereni apsorpcijski profil prijelaza iz metastabilnog stanja $2s^3S_1$ u tripletno stanje $3\ ^3P_{0,1,2}$ tijekom ablacije aluminija. Zelene i crvena linija predstavljaju Voightove profile pojedinačnih i ukupnog prijelaza.

Kao ablacijske mete korišteni su štapići željeza, aluminija i grafita dužine 6 cm te promjera 0.6 cm, neuzemljeni. Da bi se spriječilo prejako bušenje, štapići su pričvršćeni na rotirajuće postolje te između mjerenja pomicani duž osi. Gustoća ablatiranog materijala i metastabilnog helija mjerenja je metodom CDRS koja je u detalje opisana u poglavlju 3. Bitno je napomenuti da zbog velike osjetljivosti ove metode tlak pozadinskog plina helija nije mogao biti viši od 0.2 mbar. Naime, za više tlakove dolazilo je do saturacije apsorpcijskog signala helija. Helijev atom ima nekoliko metastabilnih stanja, od kojih je najniže stanje (s^3S_1) na 19.8 eV ujedno i prvo pobuđeno stanje. Da bi se ispitala koncentracija helijevih atoma u tom stanju, valna duljina lasera na organske boje mijenjana je u rasponu od 388.85 do 388.9 nm s korakom od 0.0008 nm. Na 389 nm spektralna širina lasera iznosi 0.0026 nm. Apsorpcijom tog zračenja metastabilni helij se podiže u triplet stanja ($3^3P_{0,1,2}$) na oko 23 eV. Iz tog razloga zrcala od kojih je izgrađen rezonator imala su maksimum refleksije na 388 mn.

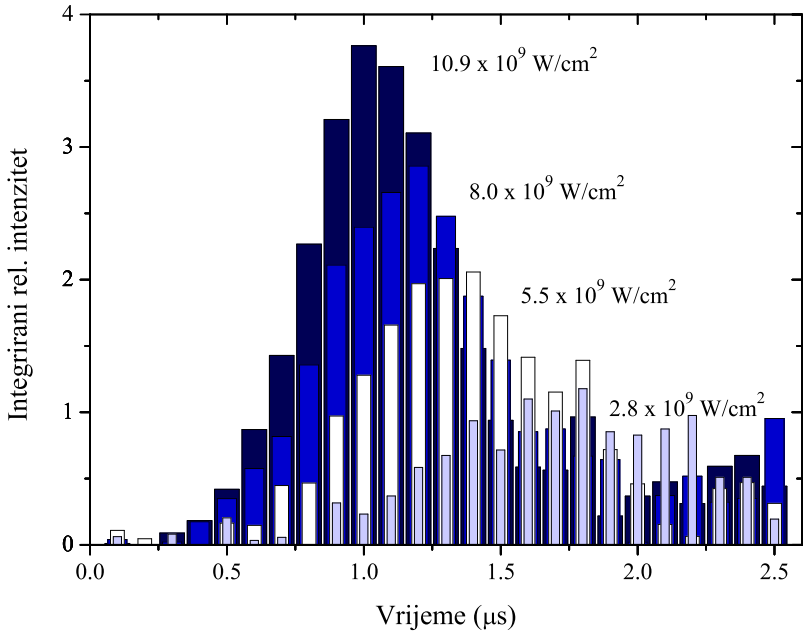
Oblik optičkih apsorpcijskih linija čestica plazme daje informacije o međudjelovanju laserske svjetlosti kako s metom tako i s pozadinskim plinom. Iz tog razloga, fokus ovdje opisanih istraživanja su bile apsorpcijske linije atoma željeza koji dolaze s mete i helijevih atoma koji čine pozadinski plin. Koncentracije aluminija i grafita nisu mogle biti mjerene s obzirom na to da ne postoje apsorpcijski prijelazi tih elemenata unutar dostupnog spektralnog prozora, a koji je ograničen karakteristikama eksperimentalnog postava. Slika 5.14 pokazuje tipični apsorpcijski profil linije prijelaza helija iz metastabilnog stanja 2^3S_1 u triplet $3^3P_{0,1,2}$ prilikom ablacije aluminija. Profil je dobiven usrednjavanjem pet mjerenja te se pokazalo da ne postoje značajne razlike u obliku u slučaju ablacije željeza i grafita. Asimetrija linije odražava činjenicu da je gornje stanje zapravo triplet stanja. Općenito postoji nekoliko mehanizama koji mogu izazvati širenje spektralnih linija; poimence to su Dopplerovo, sudarno i instrumentalno širenje. Kako je napomenuto ranije u opisu eksperimentalnog postava, spektralna širina lasera bila je 0.0026 nm, a što je isti red veličine kao i poluširina linije prikazane na slici 5.14. To znači da su doprinosi i Dopplerovog i Starkovog širenja ispod razine osjetljivosti našeg sustava. S druge strane, taj podatak postavlja nam gornju granicu za temperaturu plazme i elektronsku gustoću. Na primjer, Dopplerova poluširina za promatranu helijevu liniju pri temperaturi plazme od 300 K bila bi w_{Dopp}=0.0024 mn. Također, prema Griemu [80], Starkova širina helijeve linije na 388.9 mn pri temperaturi od 5000 K i elektronskoj gustoći od 10^{16} cm^{-3} iznosi 0.01 nm. S obzirom na to da je Starkovo širenje linearno proporcionalno koncentraciji elektrona N_e, možemo zaključiti da za promatrani vremenski prozor s $t = 300$ ns i $\Delta t = 500$ ns koncentracija elektrona iznosi $N_e \leq 10^{15}$ cm^{-3}.



Slika 5.15: Vremenska ovisnost integriranog intenziteta za prijelaz iz metastabilnog stanja pri ablaciji aluminija i grafita na različitim tlakovima. Integrali su normalizirani na njihove maksimalne vrijednosti radi lakše usporedbe.



Slika 5.16: Apsorpcijski profili linija helija i željeza za različita vremena nakon laserskog pulsa pri ablaciji čelika.



Slika 5.17: Vremenska ovisnost integriranog intenziteta linije željeza na 388.64 nm pri različitim tokovima energije lasera, 1.2 cm iznad površine mete pri tlaku helija od 0.05 mbar.

Idući korak koji se može napraviti je integrirati apsorpcijski profil helijeve linije po valnoj duljini te dobivene integrirane intenzitete prikazati u ovisnosti o vremenu t. Na slici 5.15 prikazana su mjerenja napravljena za aluminij i grafit pri različitim tlakovima, a u svrhu usporedbe stvaranja helijevih metastabila u slučaju metalne i nemetalne mete. Vidimo da pri ablaciji obiju meta te na većini tlakova gustoća metastabila doseže maksimum $1.5\mu s$ nakon laserskog pulsa. Jedina iznimka je pri najvišem tlaku, onom od 0.2 mbar, gdje je gustoća najviša na samom početku tj. 700 ns nakon lasera. Pad gustoće se može pripisati deeksitaciji metastabila i njihovom prolasku kroz os rezonatora. Maksimum vidljiv na slici 5.15 odgovara brzini od $8 \cdot 10^5$ cm/s što znači da atomi izbačeni s mete prijeđu oko 8 mm tijekom 1 μs. Na tlaku od 0.05 mbar i temperaturi od 300 K srednji slobodni put iznosi oko 50 mm. Uzimajući u obzir ove brojeve slijedi da je moguće da mjereni pad signala dolazi od prolaska atoma kroz os rezonatora. Prema [4], brzina ablatiranih čestica od 10^6 cm/s karakteristična je za udarni val laserski potpomognute detonacije (engl. LSD). Također, takvi udarni valovi se pojavljuju pri tokovima energija lasera od 10^7 do 10^{10} W/cm^2 što je upravo područje korišteno u ovom eksperimentu. Potrebno je napomenuti da iako je najveći mjereni tok energije u komori iznosio $10.9 \cdot 10^9$ W/cm^2, stvarni tok koji tijekom ablacije dolazi do mete je manji zbog efekta zasjenjenja plazmom.

Ipak, ostaje otvoreno pitanje da li brzina helijevih metastabila dolazi od udarnog vala koji ispred sebe gura pozadinski plin ili je povezana s brzinom ablatiranog materijala koji u sudarima pobuđuje helij iz osnovnog stanja. Da bi na ovo pitanje odgovorili, moramo pogledati što se događa s atomima koji dolaze s površine mete. Pokazalo se da u slučaju ablacije željeza u području od interesa postoji nekoliko jakih apsorpcijskih linija. To je otvorilo mogućnost da istovremeno promatramo atome koji dolaze s mete i helij koji čini pozadinski plin. Mjerene su apsorpcijske linije dvaju prijelaza željeza, jednog iz osnovnog stanja $3d^64s^2$ u stanje $3d^6(^5D)4s4p(^3P^\circ)$ na 388.628 nm, i drugog iz metastabilnog stanja $3d^7(^4F)4s$ u stanje $3d^7(^4F)4p$ na 388.851 nm. Na slici 5.16 vidimo vremensko odvijanje apsorpcijskih profila željeza i helija. Uspoređujući oblike linija u različitim vremenskim prozorima t možemo vidjeti da je linija željeza puno šira od helijeve te da brže slabi. Oba ova ponašanja mogu se objasniti različitim brzinama atoma željeza i helija. Za danu temperaturu plazme, Dopplerova širina linije željeza bit će, zbog razlike u masama, mnogo uža nego širina helijeve linije. S druge strane, na slici 5.16 vidimo da je linija željeza daleko šira, a što vodi na zaključak da je ili temperatura ablatiranog materijala puno veća od temperature helija ili ablatirani materijal ima preferirani smjer gibanja (kako je opisano u [81]). Vremensko odvijanje apsorpcije iz osnovnog stanja željeza prikazano je na slici 5.17. Svaki stupac predstavlja integrirani profil linije na 388.628 nm 1.2 cm

iznad površine mete te za različite tokove energija. Vidljiva je blaga ovisnost pojave maksimuma o energiji lasera što znači da se brzina širenja plazme mijenja s energijom. Razier i Zeldovich [82] su pokazali da u slučaju udarnog vala LSD brzina širenja ovisi o toku energije I_0 kao $v_{lsd} \propto I_0^{1/3}$. Prilagodbom brzina izračunanih iz podataka sa slike 5.17 na izraz $v_{lsd} \propto I_0^b$ dobiva se vrijednost potencije od 0.22 ± 0.04. Iz toga možemo zaključiti da širina linije željeza dolazi od usmjerenog gibanja atoma te da se istovremena pojava helijevih metastabila može pripisati pobudi kroz sudare s izbačenim elektronima i težim česticama.

5.2.1 Nastajanje metastabilnog helija

Kako je objašnjeno u poglavlju o laserski proizvedenoj plazmi 2, tijekom ablacije dio laserskog pulsa biva apsorbiran u plazmi te ne dopire do mete. Apsorpcija se događa uslijed procesa inverznog zakočnog zračenja te ionizacije pobuđenih atoma. Ovi procesi su važni s gledišta nastajanja helijevih metastabila jer uključuju sudare s brzim elektronima i teškim (pobuđenim) česticama. Nastajanje metastabila u sudarima s fotonima iz laserskog pulsa može se zanemariti, jer, ako pogledamo energiju potrebnu za pobudu (19.8 eV) vidimo da je daleko veća od energije fotona ($\approx$1 eV). Stoga su za pobudu potrebne multifotonske apsorpcije, a s obzirom na to da se vjerojatnost takvih procesa brzo smanjuje povećanjem broja potrebnih fotona, cijeli proces je zanemarivog utjecaja. Elektroni stvoreni bilo termionskom emisijom bilo ionizacijom pobuđenih stanja općenito imaju niske energije. S druge strane, procesom inverznog zakočnog zračenja ovi elektroni mogu primiti dovoljno energije da dosegnu 19.8 eV potrebnih za pobudu helija. Kako je ranije napomenuto, pobude u sudaru teških čestica (atoma ili iona) vjerojatnije su ukoliko je jedan partner sudara već u pobuđenom stanju. Stoga možemo zaključiti da najvjerojatnije kanale pobude helija u metastabilno stanje čine sudar s brzim elektronom i sudar s pobuđenim atomom.

5.2.2 Deeksitacija metastabilnog helija

Od procesa koji mogu oduzeti energiju metastabilnom heliju najbitniji su sudari s drugim metastabilima (vode na ionizaciju jednog od atoma helija), trostruki sudari (rezultiraju emisijom fotona) [83], sudari s drugim teškim česticama (rezultiraju pobudom i ionizacijom druge čestice) te sudari sa zidovima komore. Udarni presjek trostrukog sudara ovisi o tlaku plina te je prema Burhopu [83] dan izrazom $\sigma \approx 3 \times 10^{-23} p$ cm^2 gdje je p tlak u mmHg. Sudari sa zidovima komore, ili preciznije rečeno sa štitom oko mete, općenito imaju vrlo visoku vjerojatnost (oko jedinice) [84]. Ali, na sobnoj temperaturi termalna

brzina iznosi $\approx 10^5$ cm/s (ili 1 mm/μs) i najbliža površina je udaljena 9 cm od mjesta ablacije. Iz toga slijedi da bi smanjenje gustoće uslijed sudara s okolnim površinama trebalo postati vidljivo tek na puno većim vremenskim skalama od onih koje promatramo u eksperimentu. Stoga možemo pretpostaviti da su glavni kanali gubitka energije sljedeći:
$He^* + He^* \rightarrow He^+ + He + e$
$He^* + A \rightarrow He + A^*$
$He^* + A \rightarrow He + A^+ + e$
Ovdje je s "A" označena teška čestica. Udarni presjek σ za prvi proces iznosi oko 10^{-14} cm^2 [83]. Da bismo procijenili doprinos tog procesa, promotrimo njemu odgovarajuću jednadžbu promjene koncentracije:

$$\frac{dN^*_{He}}{dt} = -k(N^*_{He})^2 \tag{5.3}$$

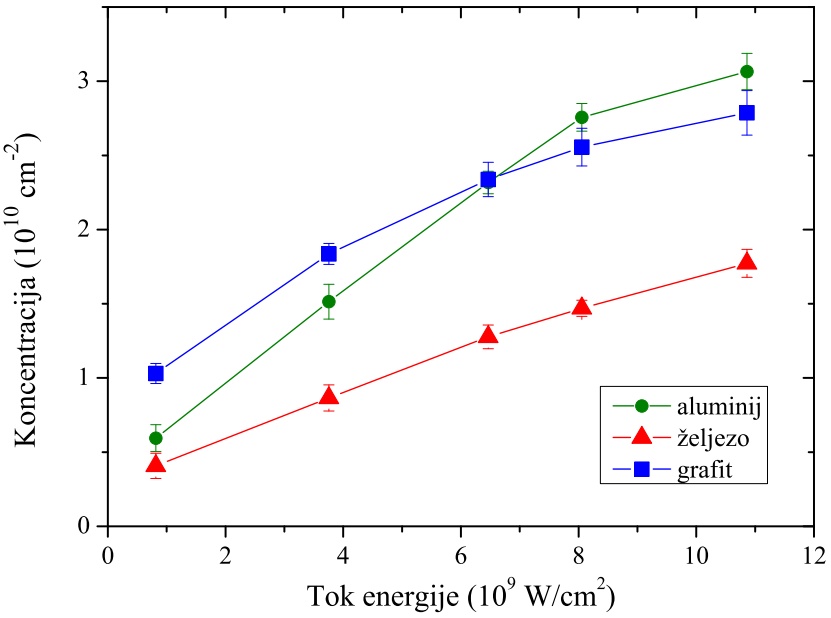
Za rješavanje ove jednadžbe i dobivanje udarnog presjeka σ potreban je samo parametar efektivne duljine apsorpcije l_{ef} pomoću kojega iz izraza 3.12 dobivamo koncentraciju N_{He} u apsolutnim jedinicama. Ovdje smo procijenili da l_{ef} iznosi 18 cm s obzirom na to da je to udaljenost od jedne do druge strane štita. To jest gruba aproksimacija, ali korištenjem neke druge vrijednosti, dobiveni udarni presjek σ promijenit će se linearno, kako je pokazano kasnije. Dakle, rješavanjem jednadžbe 5.3 za $N^*_{He}(t)$ te prilagodbom dobivene funkcije na mjerene podatke prikazane na slici 5.15, dobivamo konstantu promjene k. Nadalje, u slučaju sudara dviju čestica, konstanta promjene k i udarni presjek σ povezani su sljedećim izrazom:

$$k = \langle \sigma(v)v \rangle \tag{5.4}$$

Ovdje je $\sigma(v)$ udarni presjek ovisan o brzini te se usrednjavanje vrši preko Maxwell-Boltzmannove raspodjele brzina. Da bismo procijenili red veličine udarnog presjeka pretpostavimo da je $\langle \sigma(v) \rangle \approx k/\langle v \rangle$, gdje je $\langle v \rangle$ srednja termalna brzina na 300 K. To nam daje udarni presjek u rasponu od $1.7 - 9.1 \times 10^{-9}$ cm^2 (u slučaju ablacije grafita) te $0.6 - 10.8 \times 10^{-9}$ cm^2 (u slučaju ablacije aluminija). Možemo zaključiti da kad bi deeksitacija metastabilnog helija tekla samo kanalom $He^* + He^*$ (čiji je udarni presjek $\approx 10^{-14}$ cm^2), to bi se događalo na puno dužim vremenskim skala od onih mjerenih i prokazanih na slici 5.15. To znači da se mjereni pad koncentracije ne može objasniti isključivo sudarima tipa $He^* + He^*$ nego se treba pripisati sudarima s teškim česticama i gibanju atoma kroz os rezonatora. Također, na našem rasponu tlakova od 0.03 do 0.2 mbar koncentracija

helija u osnovnom stanju iznosi oko 10^{15} cm^{-3} što je dovoljno da trostruki sudari počnu igrati bitnu ulogu. To je konzistentno s vremenskim odvijanjem prikazanim na slici 5.15.

5.2.3 Metastabilni helij i različite mete



Slika 5.18: Koncentracija (cm^{-2}) metastabila helija u ovisnosti o toku energije lasera i vrsti ablacijskih meta.

Slika 5.18 prikazuje ovisnost koncentracije metastabila helija $N^*_{He} \times l_{eff}$, vidi jedn. (3.12), o toku energije lasera za različite mete. Uzimajući $l_{eff} = 18$ cm kao u prethodnom odjeljku, N^*_{He} za aluminijevu metu pri najvećoj energiji lasera iznosi oko $5 \cdot 10^{11}$ cm^{-3}. Vidimo da su u slučaju aluminija i željeza, ovisnosti vrlo slične. Štoviše, moguće je skalirati ih tako da se potpuno poklope s faktorom 1.7 ± 0.2. U svojem radu o apsorpciji laserskog pulsa u metalnim metama Silva et al. [85] predstavili su empirijski izraz za emisivnost metala $\epsilon_\lambda(T)$, jedn. (5.5), originalno uveden od strane Bramsona [86]:

$$\epsilon_\lambda(T) = 0.365\sqrt{\frac{\rho(T)}{\lambda}} - 0.0667\frac{\rho(T)}{\lambda} + 0.006\sqrt{(\frac{\rho(T)}{\lambda})^3} \tag{5.5}$$

Ovdje je $\rho(T)$ temperaturno ovisna električna otpornost metala u Ωm, a λ valna duljina lasera u nm. Kirchoffov zakon kaže da su za danu temperaturu i valnu duljinu, emisivnost

metala i apsorptivnost numerički jednake. Stavljajući brojeve dobivamo da je omjer apsorptivnosti željeza i aluminija jednak 1.8. Uspoređujući tu vrijednost s prije spomenutim omjerom od 1.7 ± 0.2 možemo zaključiti da je uspješnost proizvodnje metastabilnog helija inverzno proporcionalna apsorptivnosti metalne mete. Ali, iako je istina da apsorptivnost utječe na vezanje laserskog svjetla na metu, njegova vrijednosti nije konstantna tijekom procesa ablacije nego ovisi o temperaturi površine [87]. U slučaju nanosekundnih pulseva razlika u proizvodnji metastabilnog helija između aluminijske i željezne mete dolazi od različite interakcije lasera s oblakom plazme i površinom.

Sa slike 5.18 također vidimo da koncentracije monotono rastu te na većim tokovima energije lasera saturiraju. Ovaj razvoj sličan je onome koji se može naći kod tokova elektrona i teških čestica tijekom ablacije [88–90] ili kod promatranja dubina ablacijskih kratera [91]. Svi ovi autori objasnili su takvo ponašanje zasjenjenjem plazmom. Kako je objašnjeno ranije, zasjenjenje plazmom uključuje inverzno zakočeno zračenje i fotoionizaciju, procese koji ovise o koncentraciji elektrona. Pokazano je da povećanjem stupnja ionizacije zasjenjenje plazmom postaje izraženije. U našem slučaju elektroni i fotoni imaju donekle male energije (oko 1 eV) i ionizacija tada zahtijeva višestruke sudare. Brzina ionizacije zbog toga ovisi o razmacima uzastopnih atomskih stanja i njihovim ionizacijskim potencijalima. A to pak znači da brzina saturacije koncentracija s povećanjem energije lasera ovisi o ablatiranom materijalu.

Zasjenjenje je izraženije u grafitu te se može pripisati prisustvu molekula C_2 u oblaku plazme [92]. Uspoređujući različite mete zapažamo da u slučaju aluminija nastaje najviše metastabilnog helija. To objašnjavamo činjenicom da aluminij ima manji izlazni rad i ionizacijski potencijal. Tijekom ablacije izlazni rad određuje broj primarnih elektrona koji se emitiraju s površine mete bilo kroz fotoelektrični efekt bilo kroz termionsku emisiju. Kroz proces inverznog zakočnog zračenja ovi elektroni se unutar laserskog pulsa dalje ubrzavaju i sudjeluju u novim ionizacijama (lavinska ionizacija). To znači da će oblak plazme biti više ioniziran u slučaju ablacije aluminija, posjedujući tako više elektrona dostupnih za pobudu helija. Aluminijska meta je zato bolja za proizvodnju metastabila. Ovaj rezultat se može upotrijebiti za poboljšanje dijagnostičkih metoda koje se oslanjaju na prisustvo metastabila helija u plazmi.

5.3 Laserski proizvedena plazma galij-arsenida

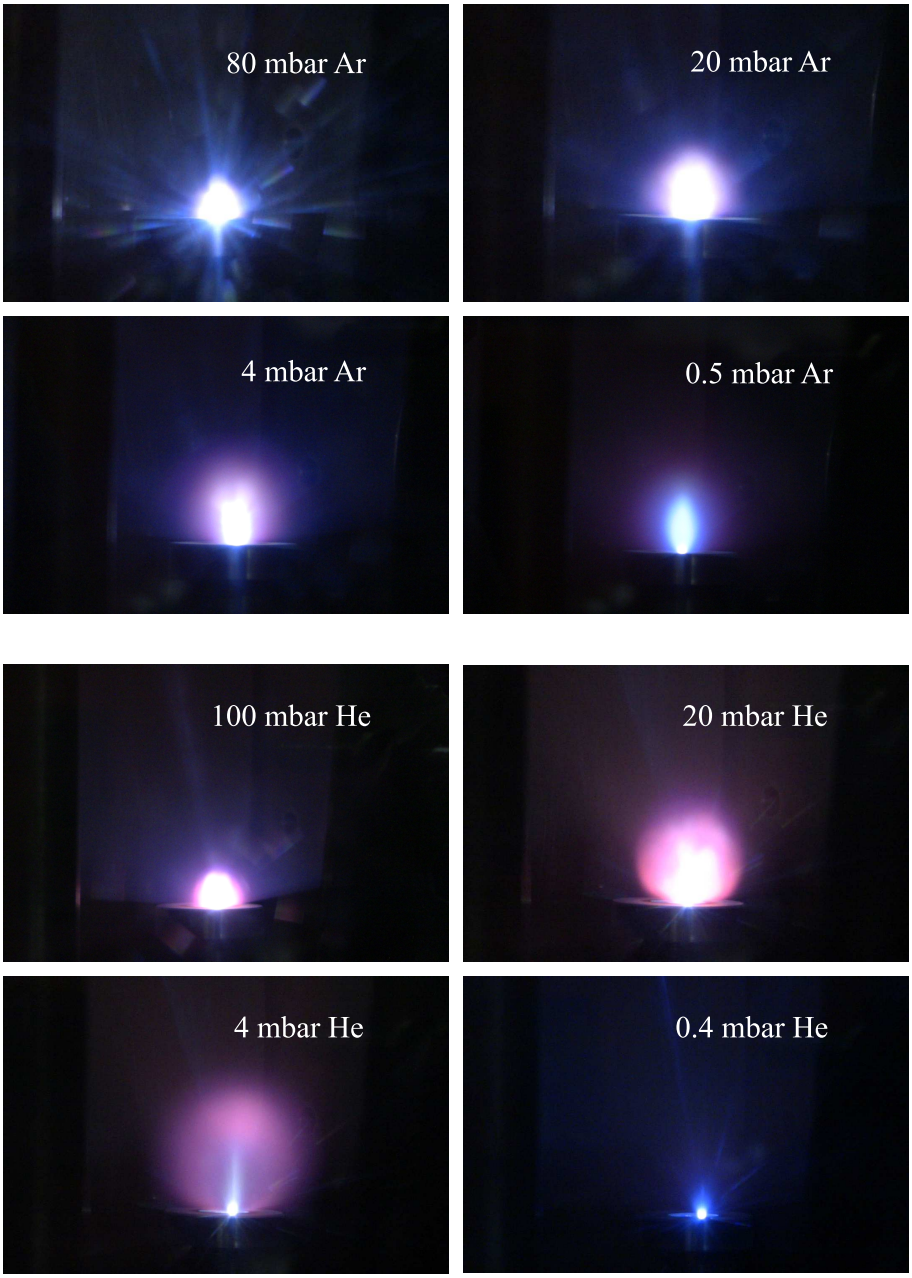
¶

U istraživanjima i primjenama galij-arsenida, metoda pulsne laserske depozicije (PLD) koristi se za naparavanje tankih filmova [93] te za rast nanočestica u vakuumu [94–96], okolnom plinu [97–99] ili tekućinama [100–102]. Utjecaj plazme na napareni materijal očituje se kroz njezin sastav, bilo u vidu stehiometrije bilo u vidu stupnja ionizacije. Poznavanje i kontroliranje parametara plazme su stoga važni uvjeti za kvalitetno naparavanje. Nedavno je pokazano da pri naparavanju GaAs u prisustvu ioniziranog plina, stehiometrijski sastav dobivenih nanotočaka se postiže ranije nego u slučaju neutralnog plina [103]. Također, dokazano je da amorfni filmovi GaAs pokazuju fotoluminiscenciju na sobnoj temperaturi [104]. Pri istraživanju širenja laserski proizvedene plazme galij-arsenida i naparenih struktura korišteni su laseri različitih valnih duljina, trajanja pulsa i energija [105–110]. Ipak, sva proučena literatura koja se bavi spektralnom analizom takvih plazmi pokazuje da su istraživanja provedena samo u vakuumu ili na zraku, ali ne na širem rasponu niskih tlakova različitih plinova.

U našim istraživanjima proveli smo vremenski razlučenu spektroskopsku karakterizaciju laserske plazme GaAs u različitim plinovima (helij, argon) te na različitim tlakovima. Slični eksperimentalni uvjeti nedavno su bili korišteni prilikom naparavanja i rasta nanostruktura na supstratu B-dopiranog Si(100) [78].

Eksperimentalni postav se sastojao od vakuumske komore zapremnine oko 40 litara, slika 3.9, ablacijskog nanosekundnog lasera tipa Nd:YAG te sustava za vremenski razlučivu optičku emisijsku spektroskopiju. Valna duljina lasera je bila 1064 nm, trajanje pulsa 4 ns te frekvencija pucanja 5 Hz. Energija lasera bila je oko 70 mJ, a snop je fokusiran na površinu mete upotrebom leće fokusa 33 cm. Meta galij-arsenida nalazila se na rotirajućem nosaču (da se izbjegne pretjerano bušenje) te nije bila uzemljena. Da bi se tijekom eksperimenta postigao stalni tlak pozadinskog plina, uspostavljen je stalni tok plina od oko 70 mL/min. Svjetlo plazme skupljeno je optičkim sustavom koji se sastojao od akromatske leće i optičkog vlakna povezanog na monokromator Czerny-Turner (MDR23-Lomo) opremljen fotomultiplikatorom. Slika oblaka plazme preslikana je na ulaz optičkog vlakna u realnoj veličini. Da bi se to postiglo bilo je potrebno akromatsku leću postaviti na udaljenost od 40 cm kako od plazme, tako i on optičkog vlakna. Za takav postav slika plazme je jednake veličine kao i sama plazma. To je omogućilo mjere-

¶Rezultati prikazani u ovom poglavlju opisani su u radu M. Bišćan, Z. Kregar, N. Krstulović, S. Milošević, Spectroscopic characterization of laser-produced GaAs plasma in helium and argon background gases, *Optics Communications* 315 (2014) 37-42 (on-line)



Slika 5.19: Fotografije plazme galij-arsenida pri različitim tlakovima Ar i He

nje emisijskih signala s određenom prostornom rezolucijom, a koja je bila potrebna da se razluče emisijski doprinosi jezgre i oblaka plazme. Signali dobiveni na fotomultiplikatoru digitalizirani su i usrednjeni (16 puta) 8-bitnim osciloskopom.

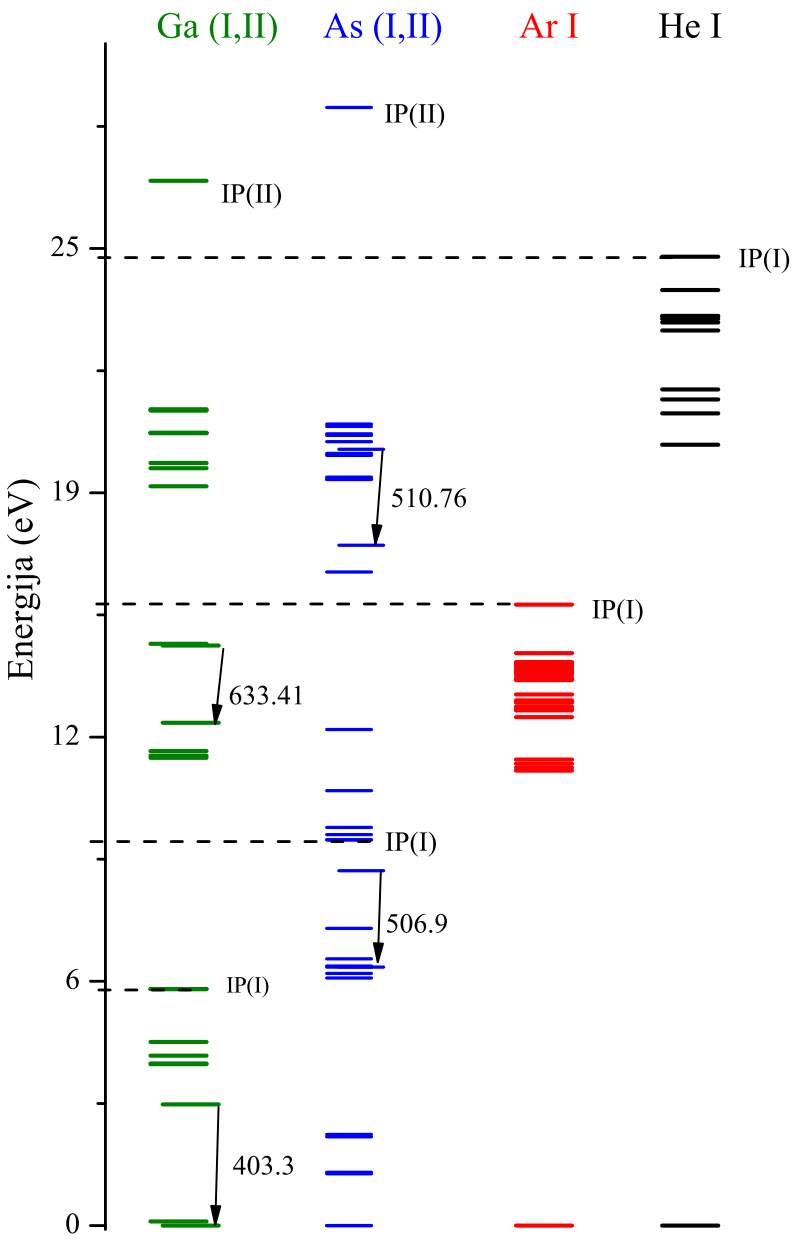
Slika 5.20 pokazuje energetski dijagram atoma prisutnih u promatranoj plazmi (He, Ar, As, Ga) preuzet s NIST-a [111]. Atomi su poredani s lijeva na desno prema svom ionizacijskom potencijalu. Opaženi emisijski prijelazi su također naznačeni na slici. Kao što se može uočiti, detektirani su uglavnom prijelazi iz viših u niža pobuđena stanja. Jedina iznimka je Ga(I) gdje se radi o prijelazu u osnovno stanje. Slika 5.20 pokazuje da argon i helij imaju prva pobuđena stanja na oko 11.5 i 20 eV te da zbog toga u sudarima različito utječu na atome arsena i galija. Naime, tijekom širenja oblaka plazme atomi se mogu pobuditi bilo u sudarima s elektronima bilo s drugim pobuđenim atomima. Općenito, neki od mogućih kanala pobude i (de)ionizacije su:

$As + e^- \rightarrow As^* + e^-$

$As^+ + e^- \rightarrow As^* + \Delta E$

$As + M^* \rightarrow As^+ + e^- + M$

Ovdje M predstavlja atom helija ili argona, a procesi jednako vrijede i kada umjesto atoma arsena stoje atomi galija. Kao što će biti pokazano, sudari s pobuđenim argonom predstavljaju najznačajniji kanal pobude u kasnijim vremenima nakon ablacije.



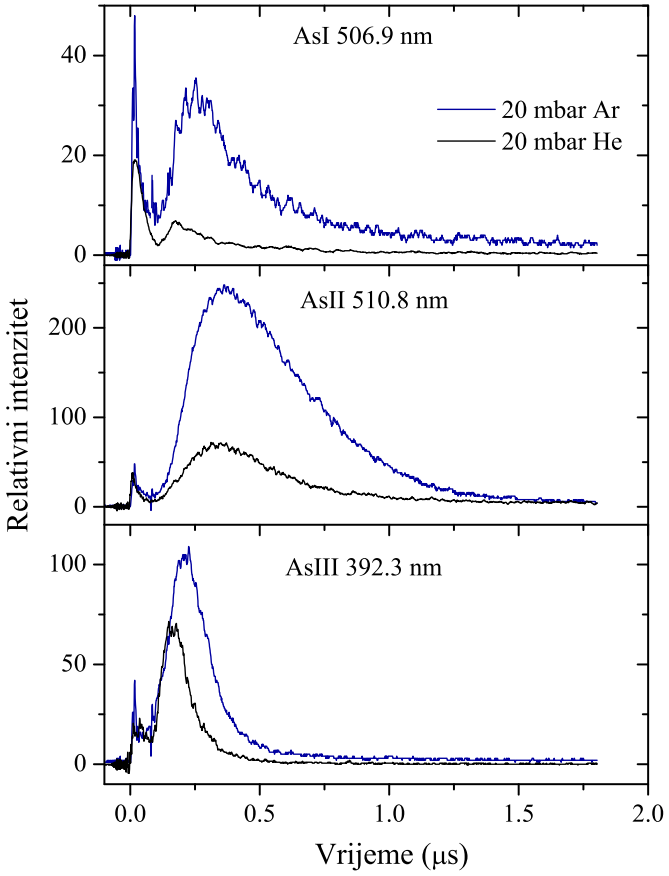
Slika 5.20: Energetski dijagram Ga, As, Ar i He

5.3.1 Optička emisija arsena

Slika 5.21 prikazuje tipičan signal vremenskog odvijanja optičke emisije plazme galij-arsenida. Ovi signali odgovaraju određenim emisijskim linijama i to na danim tlakovima. Uočavamo da općenito postoje dva maksimuma, prvi odmah nakon laserskog pulsa, a drugi malo kasnije. Može se pokazati da prvi maksimum ima vrlo slabu ovisnost o valnoj duljini te da se može potpuno ukloniti pomicanjem slike jezgre plazme van optičkog vlakna. Stoga prvi maksimum možemo pripisati emisiji iz jezgre plazme a koja većinom dolazi od usporavanja elektrona (njem. *Bremsstrahlung*). Iako nam ovaj maksimum ne govori ništa o procesima u plazmi i mogli smo ga potpuno ukloniti, ostavili smo ga kao vremensku oznaku laserskog pulsa. Drugi maksimum odgovara emisiji iz oblaka plazme i sadrži korisne informacije o širenju plazme i atomskim procesima koji se pritom događaju.

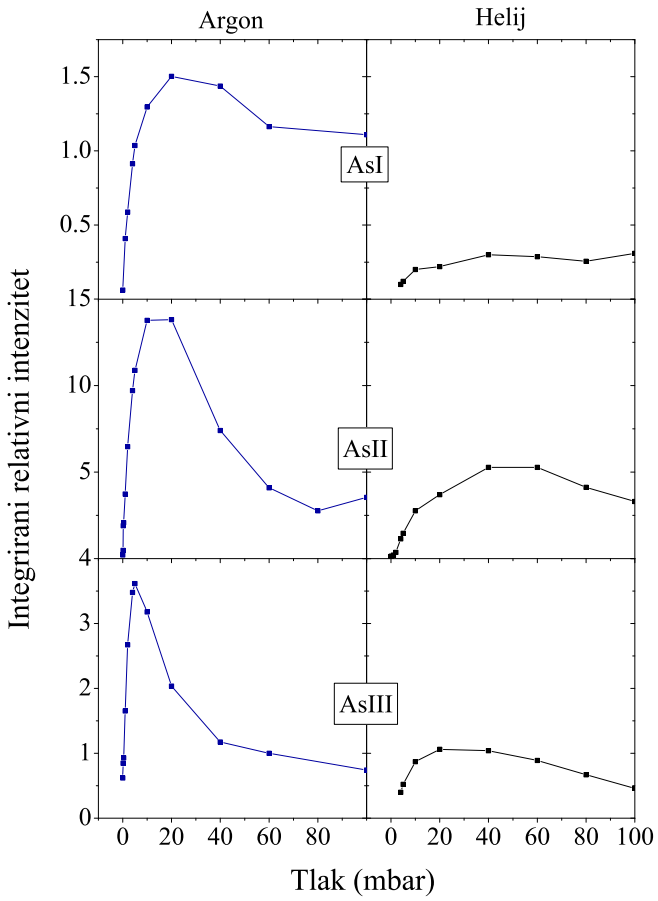
Sa slike 5.21 možemo vidjeti da se na 20 mbar bilo argona, bilo helija, drugi maksimum pojavljuje u različitim vremenima za različite stupnjeve ionizacije. Emisija od dvostruko ioniziranog arsena (linija As III na 392.26 nm) pojavljuje se prva, za njom slijedi emisija od neutralnog arsena (linija As I na 506.90 nm), a kao zadnja dolazi emisija od jednostruko ioniziranog arsena (linija As II na 510.76 mn). Također, širine maksimuma su različite. Da bi se dobila bolja slika o tome kako se emisija ponaša, intenziteti prikazani na slici 5.21 su integrirani i onda prikazani u ovisnosti o tlaku, slika 5.22. Odatle vidimo da postoji raspon tlakova za koji su integrirani intenziteti maksimalni. Ako pretpostavimo da osim početnom pobudom tijekom same laserske ablacije, atomi arsena se u kasnijim vremenima mogu pobuditi sudarima s pobuđenim atomima argona i helija, rast integriranog intenziteta vidljiv na niskim tlakovima može se pripisati rastu koncentracije argona. Daljnje povećanje tlaka zatim dovodi do povećanja gustoće plazme i smanjenja udjela pobuđenih argonovih atoma, a što dalje vodi na snažnije procese rekombinacije iona i smanjenja pobude atoma. Na većim tlakovima stoga očekujemo manji ukupni intenzitet i to je upravo ono što se opaža na Slici 5.22; porast ukupnog intenziteta se povećanjem tlaka usporava, doseže svoj maksimum i počinje padati.

Usporedba integriranih intenziteta arsenovih linija u argonu pokazuje da za dvostruko ionizirani arsen (As III) maksimum emisije biva dosegnut pri nižem tlaku u odnosu na jednostruko ionizirani arsen (As II). Slično tome, maksimum emisije jednostruko ioniziranog arsena nalazi se na nižem tlaku u odnosu na maksimum neutralnog arsena. Ovaj trend opaža se i kad se kao pozadinski plin koristi helij, iako, tada su ukupni intenziteti puno manji. Sve ovo slaže se s prijašnjom diskusijom; veće gustoće plazme i koncentracije pobuđenog argona zajedno pogoduju ionizaciji, ali samo do određenog tlaka nakon kojega prevladavaju procesi rekombinacije i smanjenja pobude.



Slika 5.21: Optički emisijski signali As(I), As(II) i As(III) u atmosferi argona i helija.

Uspoređujući signale dobivene u heliju s onima u argonu uočljive su dvije razlike: ukupni intenzitet te širina maksimuma. Kao što se može vidjeti na slici 5.22, u argonu su ukupni intenziteti daleko veći nego u heliju. Ovaj efekt se može pripisati većim koncentracijama pobuđenih argonovih atoma u odnosu na pobuđene helijeve atome. Usporedbom signala prikazanih na slici 5.21 vidi se da postoji mala razlika u vremenskim položajima emisijskih maksimuma u slučaju argona i helija. To znači da je u argonu pobuda dužeg trajanja. Također, helijev atom zahtijeva više energije za pobudu (19.8 eV) nego argonov atom (11.5 eV). Stoga za danu elektronsku temperaturu u laserski proizvedenoj plazmi, helijevi atomi imaju manju vjerojatnost da postanu pobuđeni, ali njihova prisutnost svejedno može smanjiti elektronsku temperaturu. To dovodi do smanjene pobude ostalih čestica u plazmi i posljedično do smanjenog intenziteta emisije. Druga razlika između integriranih intenziteta u argonu i heliju je širina maksimuma. Iz slike 5.22 se vidi da ako želimo u heliju dobiti jednako relativno povećanje intenziteta kao i u argonu, potreban je

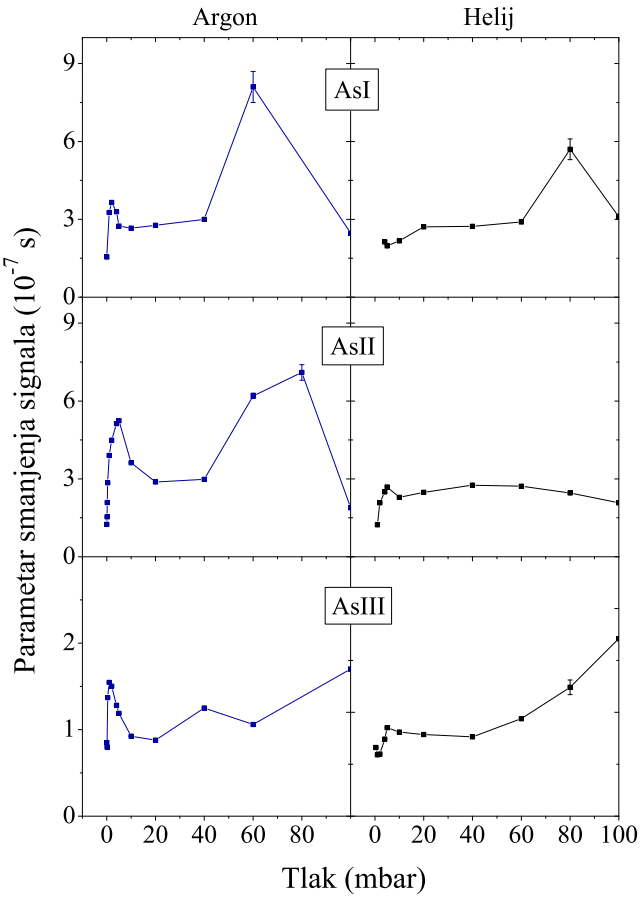


Slika 5.22: Integrirani intenziteti linija arsena u ovisnosti o tlaku i vrsti pozadinskog plina.

veći tlak, tj. u heliju se maksimumi pojavljuju na višim tlakovima. To vodi na zaključak da su kako procesi pobude tako i procesi deeksitacije učinkovitiji u argonu negoli u heliju.

Signali prikazani na slici 5.21 pokazuju da emisija s vremenom trne, i to na eksponencijalan način. Da bismo taj pad pobliže ispitali, aproksimirali smo repove signala, nakon što on padne ispod 60% svoje maksimalne vrijednosti, eksponencijalnim krivuljama. To je omogućilo izračun efektivnog parametra smanjenja τ. Granica od 60% je odabrana jer se nakon nje svi signali mogu opisati jednostrukom eksponencijalnom funkcijom. Ovisnost parametra efektivnog smanjenja τ o tlaku prikazana je na Slici 5.23. Vidi se da su svi dobiveni parametri istog red veličine (10^{-7} s) neovisno o vrsti pozadinskog plina, njegovom tlaku ili stupnju ionizacije.

Porast parametra τ na nižim tlakovima može se objasniti pojačanom i dugotrajnijom pobudom tijekom rasta koncentracije argona. Ipak, slijedeći zaključivanje iz prethodnih odlomaka možemo tvrditi da će viši tlak uzrokovati jaču sudarnu deeksitaciju, a što će se

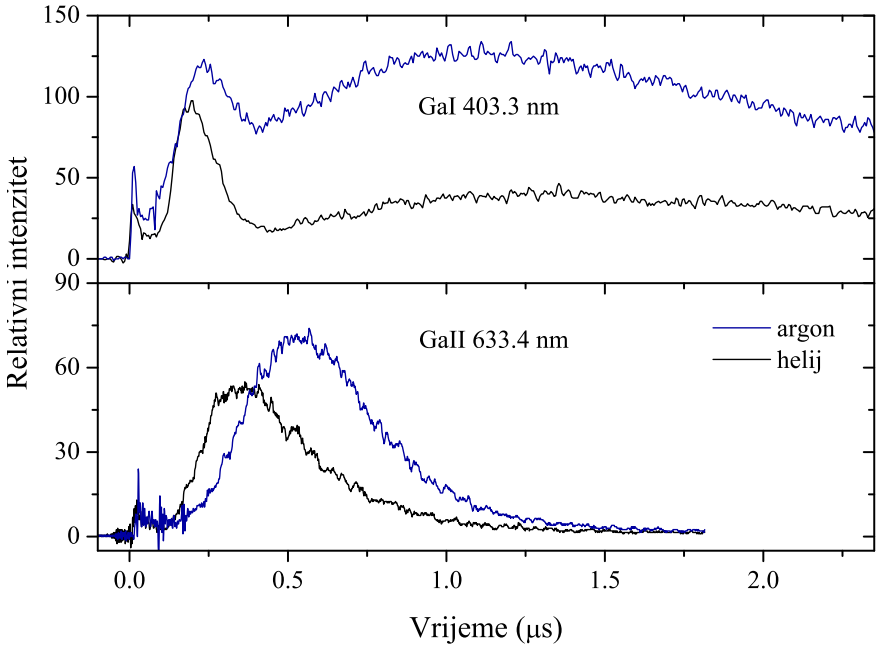


Slika 5.23: Parametar smanjenja signala τ za linije arsena u ovisnosti o tlaku i vrsti plina.

manifestirati kao smanjenje parametra τ. Iako bi se s daljnjim porastom tlaka očekivao monoton pad parametra τ, sa slike 5.23 vidimo da to nije slučaj. Naime, na oko 70 mbar pojavljuje se rast parametra τ. Na istom tlaku događa se i pad integriranog intenziteta arsenovih linija, kako je vidljivo na slici 5.22. Ostaje upitno što je uzrok porasta parametra τ te je li taj efekt povezan s ponašanjem integriranog intenziteta.

5.3.2 Optička emisija galija

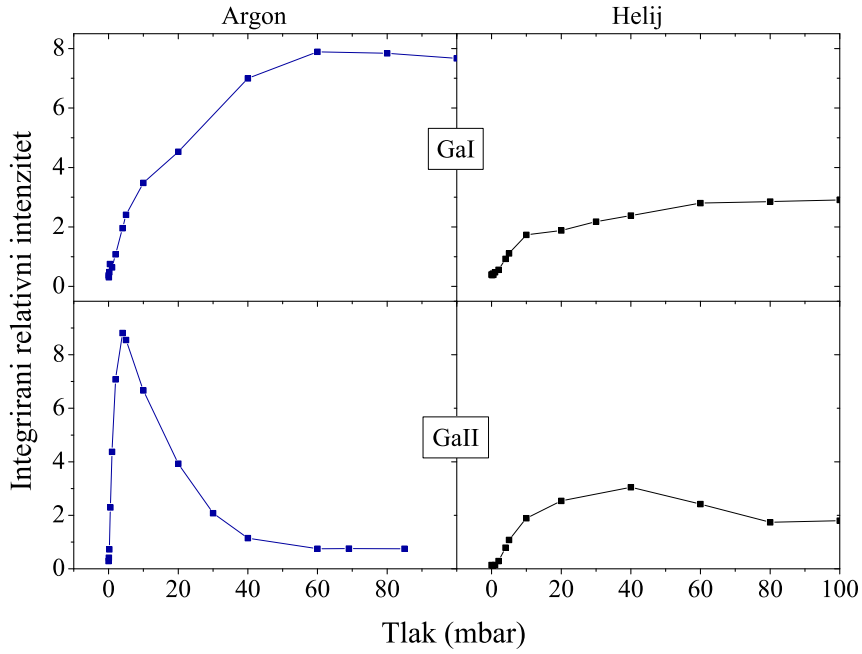
Na slici 5.24 prikazana su vremenska odvijanja emisijskog signala odabranih linija galija (Ga I na 403.3 nm i Ga II na 633.41 nm). Ponašanje je slično kao za arsenove linije; ukupan intenzitet kako neutrala tako i jednostrukih iona galija je jači te maksimumi dolaze kasnije u vremenu u slučaju argona. To znači da je argon učinkovitiji u pobuđivanju ablatiranog galija nego helij. Na Slici 5.24 također se vidi i najznatnija razlika galija i arsena; treći maksimum koji se pojavljuje kod neutralnog galija. Kako je objašnjeno



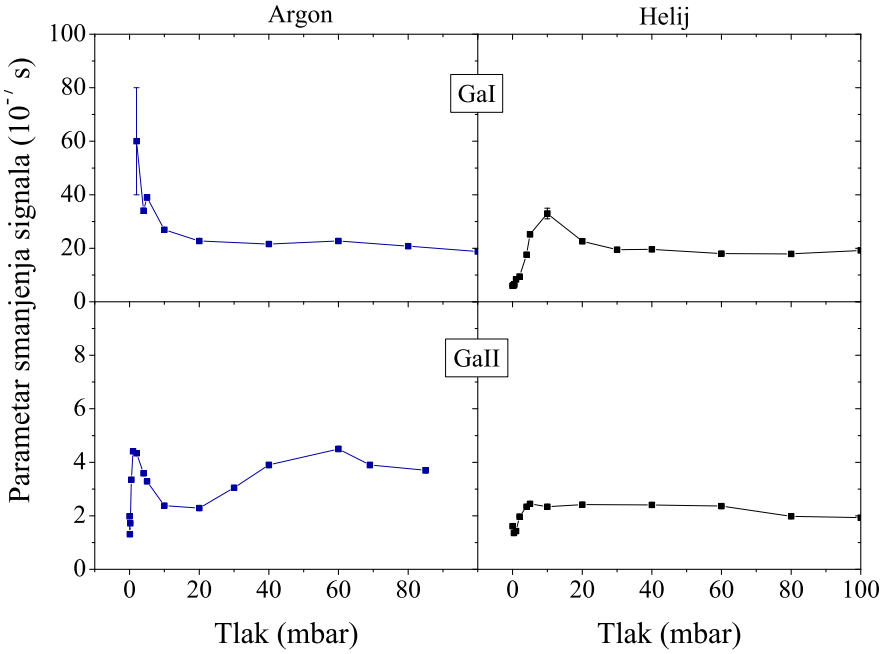
Slika 5.24: Optički emisijski signali Ga(I) i Ga(II) u atmosferi argona i helija.

ranije, prva dva maksimuma odgovaraju emisiji iz jezgre plazme te iz oblaka plazme. Treći maksimum pojavljuje se u kasnijim vremenima i to neovisno o vrsti pozadinskog plina. Bitno je napomenuti da ova promatrana linija neutralnog galija odgovara prijelazu iz prvog pobuđenog u osnovno stanje te da se njen snažan rast poklapa u vremenu s padom emisije od jednostruko ioniziranog galija. Iz pokazanoga slijedi da tijekom deeksitacije i rekombinacije velik dio atoma pada u gornje stanje ($4s^2 5s\ ^2S$) ovog prijelaza, a njegovo pražnjenje onda dovodi do pojave trećeg maksimuma.

Kao i kod arsena, emisijski signali galija su integrirani te uspoređeni za različite tlakove, slika 5.25. Potrebno je uočiti da je na slici 5.24 vidljivo određeno preklapanje prvog i drugog maksimuma. Zbog te činjenice njihove intenzitete za većinu tlakova nije moguće potpuno odvojiti. Stoga smo pretpostavili da se treći maksimum može aproksimirati dijelom signala desno od drugog maksimuma. Ovisno o tlaku, ova aproksimacija može biti ponešto gruba. Taj dio signala je dalje korišten u izračunima integrala i parametra efektivnog smanjenja signala τ. Sa slike 5.25 uočavamo da se integrirana emisija neutralnog galija uvelike razlikuje od one ioniziranog galija. Dok svi ostali integrirani intenziteti, i od arsena i od galija, padaju nakon što dosegnu svoj maksimum na nekom tlaku, Ga I pokazuje monoton rast do oko 100 mbar nakon čega saturira. S obzirom na to da na većini tlakova integrirani intenzitet Ga I dolazi velikim dijelom od trećeg maksimuma, očito je da procesi odgovorni za njegov nastanak imaju drugačiju ovisnost o tlaku nego

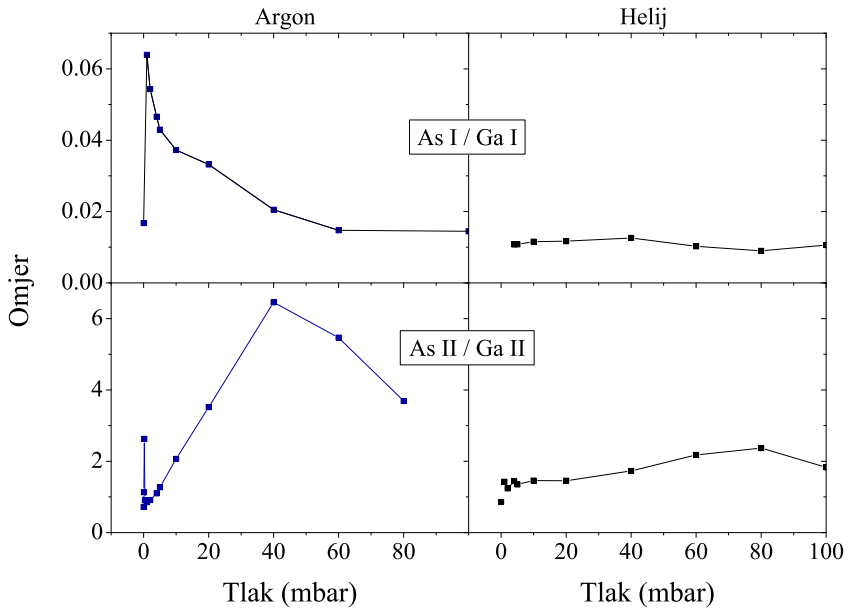


Slika 5.25: Integrirani intenziteti linija galija u ovisnosti o tlaku i vrsti pozadinskog plina.



Slika 5.26: Parametar smanjenja signala τ za linije galija u ovisnosti o tlaku i vrsti plina.

oni koji dovode do pojave drugog maksimuma. Slika 5.25 također pokazuje razlike u integriranim intenzitetima između slučajeva s argonom i helijem kao pozadinskim plinom. U slučaju neutralnog galija, obje ovisnosti pokazuju u osnovi jednako ponašanje s time da je u slučaju helija integrirani intenzitet manji. U slučaju ioniziranog galija situacija je drugačija. U argonu kao pozadinskom plinu integrirani intenzitet pokazuje strmiji rast i pad. Kako je objašnjeno ranije, do različitog ponašanja dolazi od činjenice da su pobuda i deeksitacija atoma galija manje učinkovite u slučaju helija.



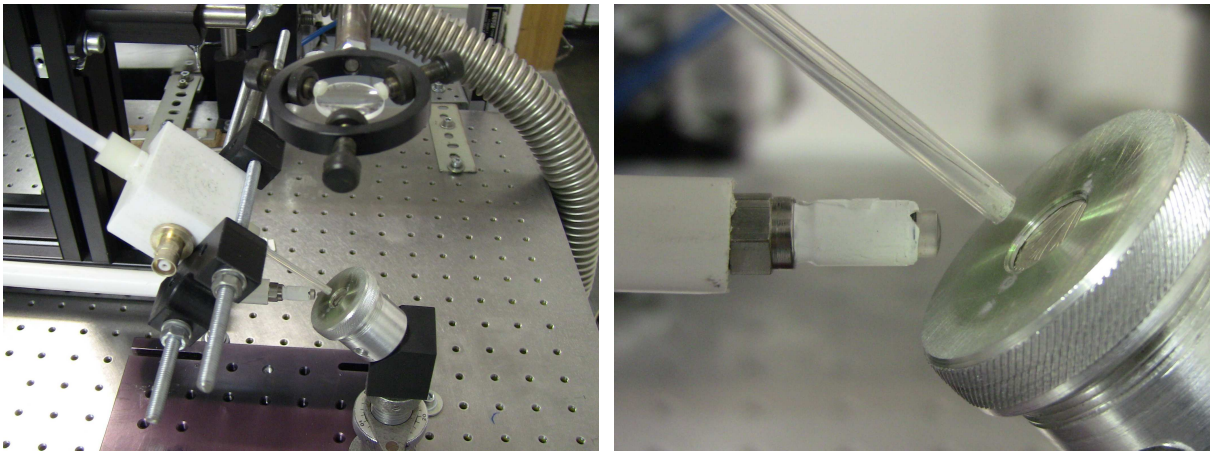
Slika 5.27: Omjeri integriranih intenziteta As(I), As(II), Ga(I) te Ga(II) u ovisnosti o tlaku i vrsti plina.

Na slici 5.26 prikazan je parametar efektivnog smanjenja τ za emisiju neutralnog i ioniziranog galija. Kao i kod arsenovih linija, za prilagodbu je korišten samo dio nakon što signal padne ispod 60% svoje maksimalne vrijednosti. U prisustvu argona signal Ga I postaje zanemarivo malen na tlakovima ispod 2 mbar te tada prilagodba nije bila moguća. To je također uzrok velike pogreške na 2 mbar. Može se primijetiti da je opadanje signala neutralnog galija red veličine sporije nego ono od ioniziranog galija.

U prethodnim diskusijama promatrali smo ponašanje intenziteta arsena i galija odvojeno. Sada nas zanima usporedba emisije neutrala i iona tih dvaju atoma. Slika 5.27 nam pokazuje omjere integriranih intenziteta As I, II i Ga I, II u ovisnosti o tlaku. Odmah je uočljiva razlika između intenziteta u slučaju argona i u slučaju helija. Kod oba omjera u argonu postoji raspon tlakova u kojima je pojačanje emisije jače za arsen nego

za helij. Ova pojava dolazi od činjenice da u argonu emisija neutralnog arsena raste brže nego neutralnog galija, kao što se vidi na slikama 5.22 i 5.25. Ako pretpostavimo da na svakom tlaku pobuđena stanja arsena i galija čine iste udjele u ukupnim koncentracijama, ovisnosti prikazane na slici 5.27 su izravno povezane s odgovarajućim omjerima koncentracija. To znači da u helijevom plinu omjer koncentracija Ga I i As I manje varira na širem rasponu tlakova. Isto vrijedi i za omjer koncentracija As II i Ga II.

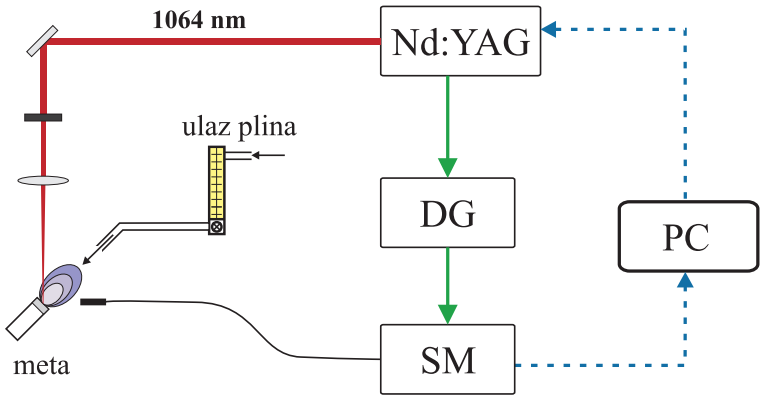
5.4 Laserska ablacija metalnih uzoraka u atmosferi helija i argona



Slika 5.28: Fotografije eksperimentalnog postava korištenog za LIBS.

Kako je napomenuto u Uvodu, korištenje laserski proizvedene plazme u dijagnostičke svrhe pronašlo je svoju primjenu u mnogim područjima ljudskih djelatnosti kao što su arheologija, ekologija, industrija te razna područja fizike i kemije, da navedemo ugrubo samo neke. U većini spomenutih primjena radi se o detekciji i određivanju sastava promatranog uzorka te se stoga visoka razina osjetljivosti postavlja kao zahtjev na korištenu dijagnostičku metodu (u ovom slučaju LIBS). Kako je pokazano u [45], parametri plazme snažno ovise o okolini mete; gustoća plazme, temperatura i koncentracija elektrona su tijekom ranog razvoja plazme mnogo veći u slučaju kad se ablacija izvodi u atmosferi argona nego kad se radi o atmosferi helija. Stoga je za svaku učinkovitu dijagnostiku potrebno poznavanje utjecaja okolnog plina na danu lasersku plazmu.

U ovom istraživanju mjeren je stoga utjecaj helija i argona na laserski proizvedenu plazmu metalnih slitina. Kao metalne slitine korištene su stare kovanice poznatog sastava, tablica 5.2. Fotografije i shema eksperimentalnog postava dani su na slikama 5.28 i 5.29. S obzirom na to da za mjerenja nije potreban vakuumski sustav, postav je moguće ostvariti s relativno malo elemenata. Kako je vidljivo sa slike 5.28, meta je bila postavljena na rotirajuće postolje te nagnuta pod kutem od 45° u odnosu na okomicu. Rotirajuće postolje služilo je tome da se po potrebi izbjegne pretjerano bušenje mete, a otklon od okomice da se izbjegne naparavanje ablatiranog materijala na fokusirajuću leću. U ovim mjerenjima meta nije bila rotirana jer je jedan od ciljeva istraživanja bio utvrditi na koji način se sastav

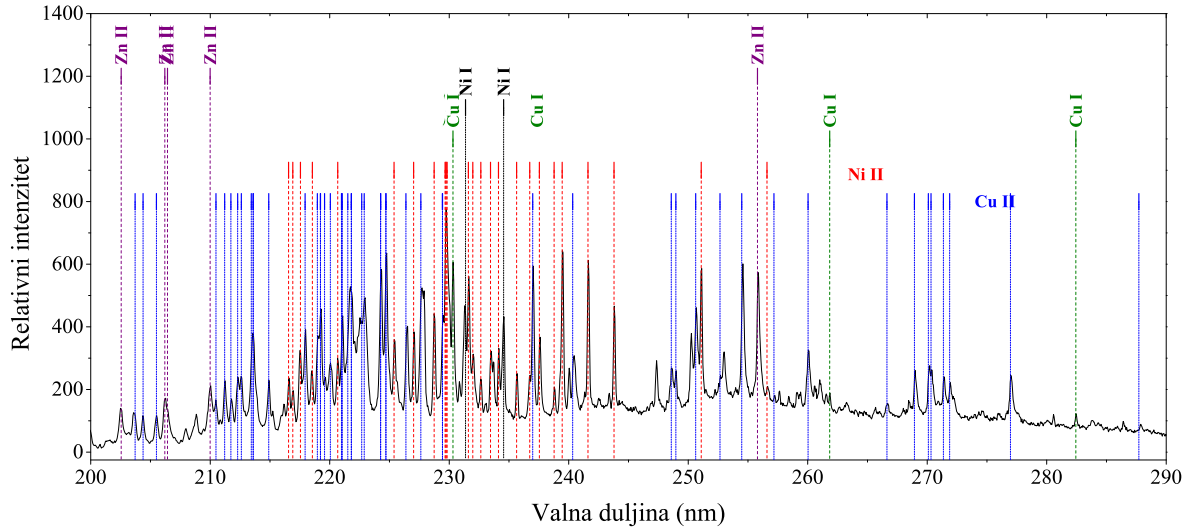


Slika 5.29: Shema eksperimentalnog postava za LIBS. Oznake komponenti su sljedeće: Nd:YAG-ablacijski laser, DG-generator kašnjenja, PC-računalo, SM-spektrometar. Plavim crtkanim linijama označena je digitalna komunikacija, a punim zelenim signal okidanja. Strelice označavaju smjer signala.

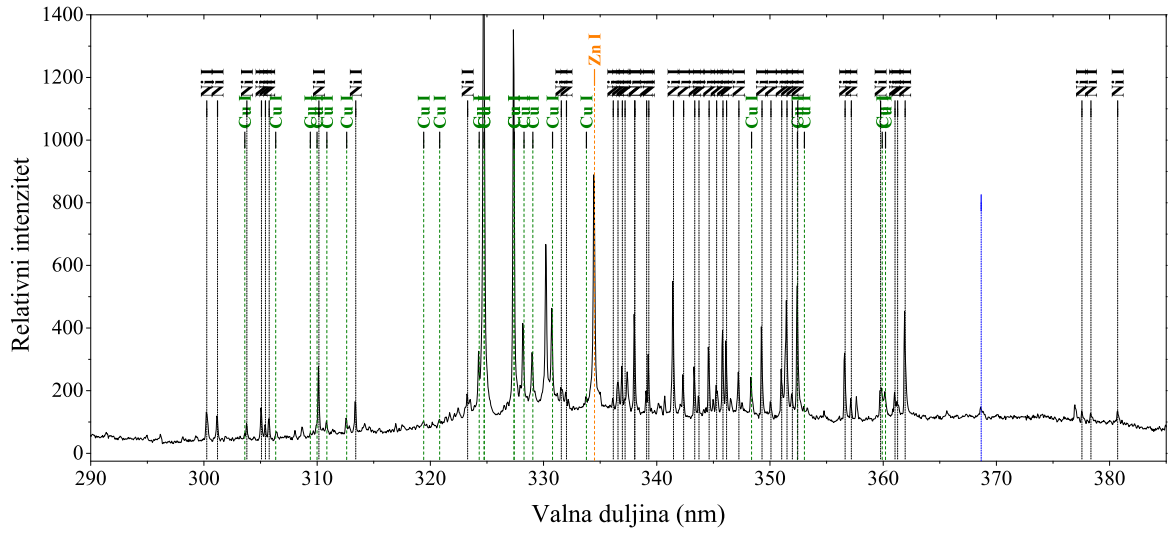
Tablica 5.2: Udjeli elemenata u ispitivanim kovanicama

Kovanice	**Ni** (%)	**Cu** (%)	**Zn** (%)
1 dinar (1965.)	25	75	
1 dinar (1973.)	12	70	18
50 para (1982.)		94.5	5
1 dinar (1982.)	4	75	21
10 dinara (1982.)	19	61	20
20 dinara (1988.)	4	75	21
10 para (1990.)		85	15
1 dinar (1990.)	12	70	18

mete mijenja po dubini (tj. ovisnost sastava o udaljenosti od površine mete). Ablacija se provodila laserom Nd:YAG valne duljine od 1064 nm te trajanja pulsa od 5 ns. Na putu do mete, laserski pulsevi su usmjeravani četirima borosilikatnim prizmama. Nakon zadnje prizme presjek snopa pokazivao je znatna izobličenja uzrokovana prethodnim refleksijama te je stoga na njegov put postavljena apertura. Njena uloga je bila da propusti samo dobro definirani, središnji dio snopa. Nakon aperture nalazila se konvergenta leća fokusa 10 cm koja je fokusirala laserski snop na površinu mete. U praksi se pokazalo korisnim pomaknuti metu malo bliže leći tako da se fokus nalazi ispod površine. Razlog tome je što na atmosferskom tlaku fokusirani laser lako izaziva stvaranje plazme zraka (ili okolnog plina), a zbog čega samo mali dio energije lasera na kraju dolazi do mete. Ako se meta malo približi leći, ovaj problem je moguće izbjeći.



Slika 5.30: Dio spektra laserski proizvedene plazme kovanice u području od 200 do 290 nm.



Slika 5.31: Dio spektra laserski proizvedene plazme kovanice u području od 290 do 385 nm.

Optički emisijski spektar nastale plazme sniman je spektrometrom LIBS2000+ spektralne rezolucije od oko 0.1 nm. Pošto je trajanje plazme ograničeno na nekoliko μs, a razmak između dva pulsa je iznosio oko jednu sekundu, jasno je da koristan signal čini samo mali dio mjerenja. Stoga je spektrometar bio kontroliran od strane lasera; snimanje spektra trajalo je 2 ms te je u vremenu bilo usklađeno s ablacijom. Korištenje kratkog vremena integracije (snimanja signala) korisno je jer se njegovim smanjivanjem smanjuje i elektronički šum. Usklađivanje pucanja lasera i snimanja spektra izvedeno je pomoću

generatora kašnjenja.

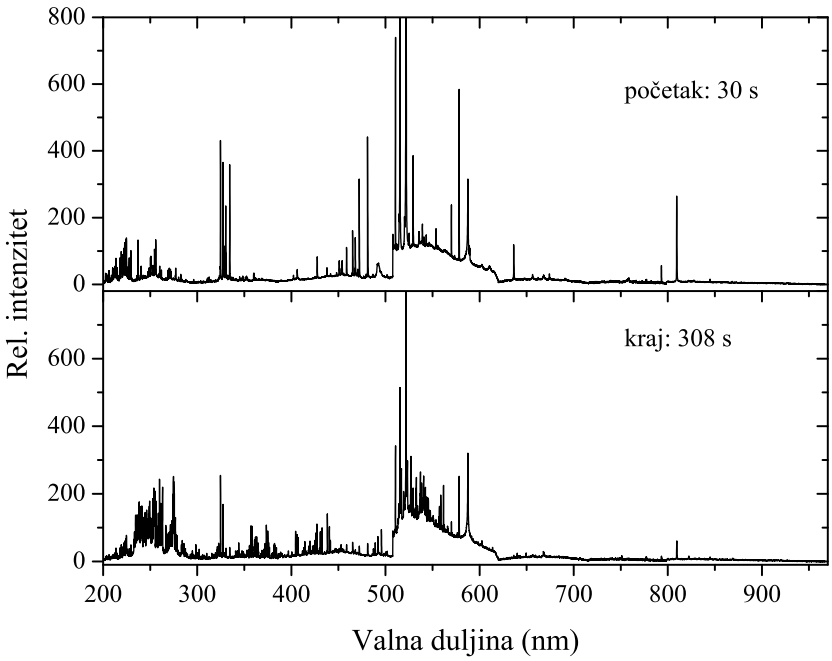
Da bi se dobio jači i čišći spektar ablatiranog materijala bilo je potrebno smanjiti utjecaj molekula dušika prisutnih u okolnom zraku. U tu svrhu korišten je mlaz plemenitog plina (helija ili argona) usmjeren na površinu mete koji je s jedne strane uklanjao okolni zrak, a s druge utjecao na procese pobude unutar oblaka plazme. Mlaznicu, vidljivu na slici 5.28, činila je staklena kapilara.

Na slikama 5.30 i 5.31 dan je primjer snimljenog emisijskog spektra. U ovom slučaju radi se o spektru mjerenom prilikom ablacije stare kovanice. Sastav mete bio je unaprijed poznat: radilo se o kovanici od 10 dinara iz 1982. g. sljedećeg sastava; 19 % nikla, 61 % bakra i 20 % cinka. Vidljivo je da spektrom dominiraju linije u ultraljubičastom dijelu spektra; opaža se mnoštvo atomskih linija nikla i bakra te ponešto cinka i helija. Također, u području od oko 200 do 300 nm prevladavaju linije iona, a u području od 300 do 400 nm linije neutrala. Mnoštvo linija na nižim valnim duljinama je karakteristična pojava za ablaciju jer u njoj nastali brzi elektroni dalje kroz sudare lako pobuđuju visokoenergetska stanja atoma ili dovode do ionizacije. S dijagnostičke strane, mnoštvo linija otežava mjerenja jer se, kako je vidljivo sa slike 5.30, one počinju preklapati što otežava identifikaciju. U ovom slučaju, prikazani spektar se na prvi pogled može činiti iznimno kompliciran, ali osim nikla, bakra i cinka, utjecaja nekih drugih elemenata praktički i nema. Ipak, pridruživanje pojedinih emisijskih linija i ovim malobrojnim elementima predstavlja dugotrajan posao. Od ostalih elemenata, na većim valnim duljinama u pravilu je moguće vidjeti emisijske linije koje potječu od atoma dušika, kisika i vodika, a koji potječu iz okolnog zraka. Općenito, identifikacija je daleko teža ako se kao ablacijska meta koristi uzorak kompliciranijeg, ili čak nepoznatog sastava.

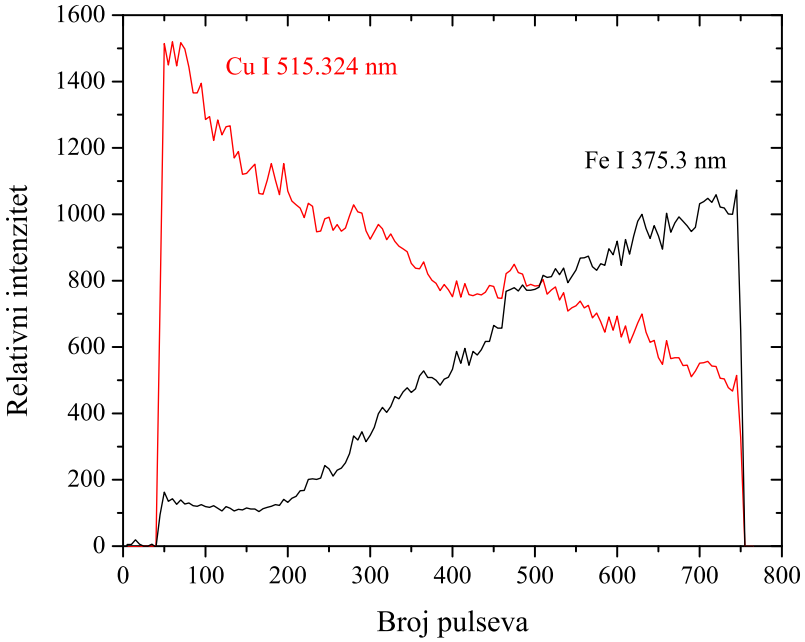
5.4.1 Stratigrafska mjerenja

Jedna od karakteristika suvremenog kovanog novca je postojanje jezgre i plašta kovanice. Jezgra čini većinu mase, a plašt ima estetsku ulogu. Stoga se sastav kovanice mijenja od površine prema dubini. Ta činjenica se odražava i u mjerenjima, kako je prikazano na slici 5.32. Na slici su prikazana dva spektra, prvi snimljen trideset sekundi nakon početka ablacije, drugi nakon tristo sekundi. Spektre nije bilo potrebno kalibrirati po intenzitetu jer se proučavalo ponašanje pojedinih linija, ali ne i njihovi apsolutni omjeri. Moguće je uočiti da se u toku bušenja sastav promatrane plazme, a time i mete, mijenja. Linije koje se pojavljuju odgovaraju u prvom redu atomima željeza. To odgovara činjenici da je jezgra kovanice načinjena od željeza.

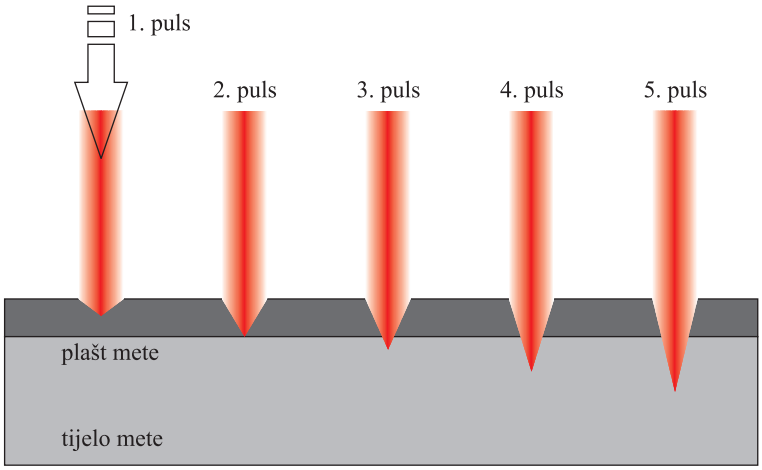
Proučavanjem vremenskog ponašanja relativnih intenziteta pojedinih linija, slika 5.33,



Slika 5.32: Emisijski spektar laserski proizvedene plazme kovanice u početku i pri kraju mjerenja.



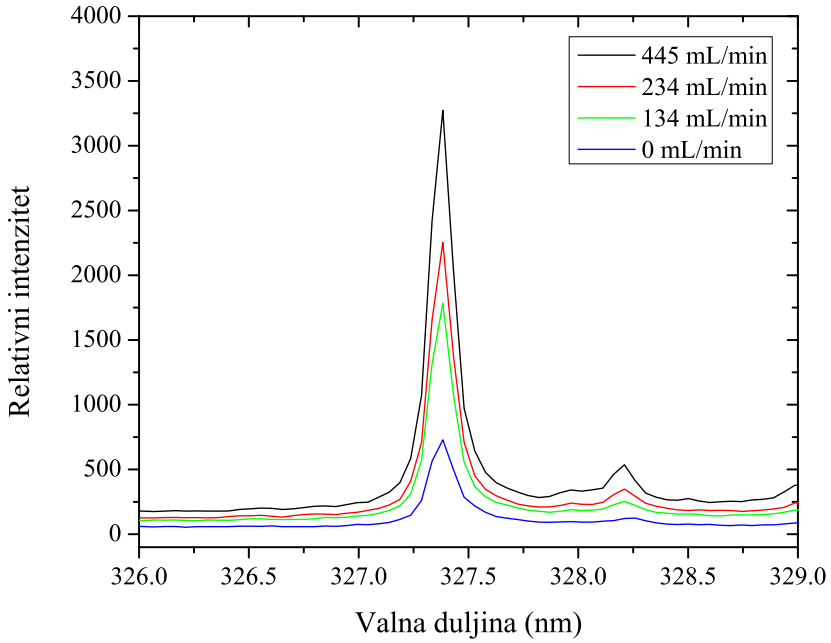
Slika 5.33: Ovisnost relativnih intenziteta odabranih linija bakra i željeza pri ablaciji kovanice o broju laserskih pulseva.



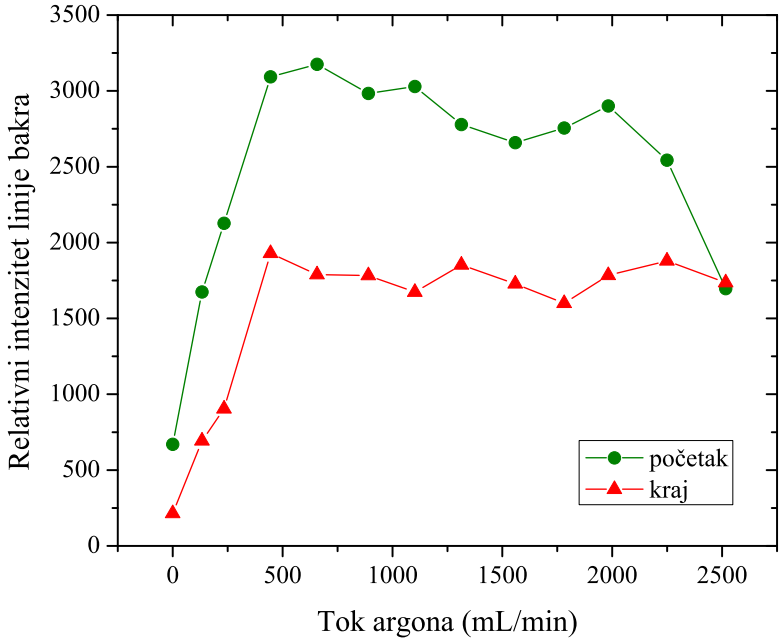
Slika 5.34: Shematski prikaz procesa ablacije uslijed višestrukih laserskih pulseva. Uočljivo je da ablacijski krater nema pravokutan oblik, a što je posljedica radijalne raspodjele intenziteta po laserskom snopu.

može se uočiti da intenzitet bakra nikada ne pada na nulu. S druge strane, bilo bi za očekivati da u trenutku kada laser probuši bakreni plašt i dođe do željezne jezgre, u emisijskom spektru budu prisutne gotovo samo linije željeza. Kako je vidljivo sa slike 5.33 to se ne događa. Uzrok tome je shematski prikazan na slici 5.34. Naime, laserski puls nema jednoliki intenzitet unutar cijelog svog poprečnog presjeka nego se radijalna raspodjela intenziteta može opisati Gaussianom. Intenzitet dakle opada od sredine prema rubu snopa te je jasno da će ablacija materijala biti snažnija u sredini. Ovome efektu pridružuje se u drugi; zagrijavanje mete uokolo točke ablacije. Ono je posljedica toga što su mjerenja rađena nanosekundnim laserskim pulsevima. Za njih je karakteristično da su puno dužeg trajanja nego što je vrijeme za difuziju topline kroz metu. Stoga se još za vrijeme trajanja pulsa područje mete uokolo točke ablacije stigne zagrijati na dovoljno visoku temperaturu da se otopi te eventualno ispari. To dovodi do nepravilnih rubova ablacijskih kratera s jasno uočljivim tragovima taljenja [56]. U slučaju femtosekundnih pulseva, ovog efekta nema jer se energija predana meti nema vremena proširiti na okolni materijal. Ukupni efekt je da tijekom nanosekundne ablacije osim dna kratera bivaju ablatirani i zidovi. Stoga je bilo i za očekivati da će se u našem slučaju nastala plazma sastojati kako od atoma jezgre tako i od atoma plašta kovanice, upravo kako je prikazano na slici 5.33.

Kako je prethodno objašnjeno, da bi se pojačao relativni intenzitet emisijskih linija površina mete je prilikom ablacije bila je izložena toku plemenitog plina. Na slici 5.35 zorno se vidi kakav je učinak protoka argona na mjereni intenzitet jedne linije bakra. Sličan trend prisutan je i kod ostalih linija. Na slici 5.36 prikazan je intenzitet te iste linije



Slika 5.35: Odabrana linija bakra (327 nm) u ovisnosti o protoku argona.



Slika 5.36: Relativni intenzitet linije bakra (327 mn) u ovisnosti o protoku argona u početku i na kraju ablacije.

na većem rasponu protoka argona te u vremenu. Može se uočiti da intenzitet u prisustvu argona raste za gotovo red veličine. Također, s povećanjem protoka rast intenziteta je u početku vrlo brz, ali nakon određene vrijednosti saturira. To znači da pri većim protocima miješanje argona i zraka ne dovodi više do povećanja koncentracije argona iznad mete. Bitno je napomenuti da protok argona ne utječe na širenje oblaka plazme, u smislu sudara dva fluida. Tome je tako jer je brzina argona koji izlazi iz mlaznice daleko manja od brzine širenja plazme. S točke gledišta čestica ablacijske plazme, argon čini statičnu okolinu u koju se plazma širi.

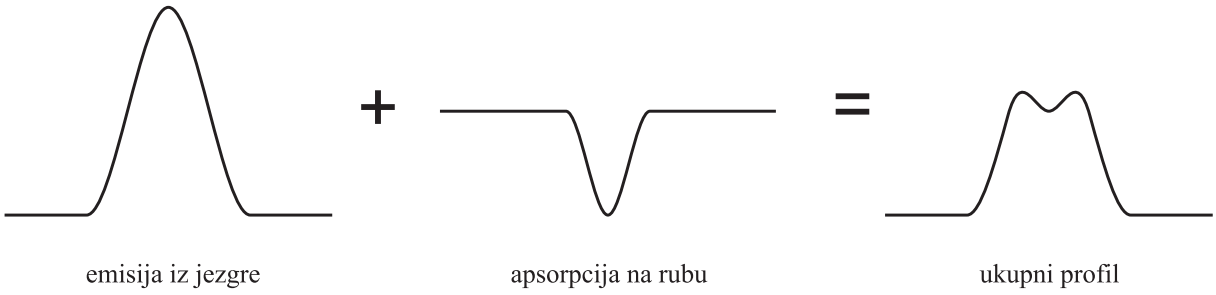
5.4.2 Korelacija sastava mete i emisijskog spektra

LIBS kao dijagnostička metoda teži tome da, na temelju neke reference ili teorijskog modela, odredi sastav nepoznatog uzorka. Određivanje na temelju reference znači da se spektar nepoznatog uzorka uspoređuje sa spektrom sličnog uzorka poznatog sastava. Nepoznata komponenta zato smije činiti samo mali postotak materijala uzorka. Ovaj pristup se ne može iskoristiti u slučaju kada je sastav uzorka potpuno nepoznat. Tada se može krenuti drugim putem; simuliranjem spektra. Postupak je da se prvo iz mjerenog spektra odrede prisutni elementi. Zatim se proizvoljno zadaju njihovi udjeli te pod pretpostavkom termodinamičke ravnoteže izračuna vremenski ovisan spektar. Ako se izračunani i mjereni spektar ne poklapaju, udjeli se promijene i račun kreće nanovo. Kroz iteracije moguće je doći do kvalitativnog slaganja koje onda ukazuje na pravi sastav uzorka. Ovakva usporedba modela i mjerenja je ipak daleko od univerzalne primjene jer zahtijeva složene proračune, ovisi o aproksimacijama te možda najvažnije ne može uzeti u obzir sve složenosti uvjeta u kojim se laserska ablacija provodi. Najpoznatiji primjer upotrebe LIBS-a kao dijagnostičke metode za utvrđivanje sastava nepoznatog uzorka je sonda Curiosity poslana na Mars 2012. godine.

Za lasersku plazmu proizvedenu na zraku karakterističan je mali volumen uslijed visokog tlaka plina koji ju okružuje (atmosferski tlak). Zbog toga se javlja problem optičke samo-apsorpcije emisijskih linija, a koji se očituje kao deformacija profila linije. Naime, svjetlost nastala pri prelasku iz višeg u niže stanje atoma ima određenu vjerojatnost da na svom prolasku kroz plazmu naleti na atom u nižem stanju te se u njemu apsorbira. U slučaju kada svjetlost nastala unutar plazme može iz nje izaći bez značajnih apsorpcijskih gubitaka ili raspršenja, govorimo o optički tankoj plazmi [112]. Intenzitet svjetlosti koja izlazi iz plazme dan je izrazom:

$$I(\lambda) = [\epsilon(\lambda)/\alpha(\lambda)] - exp[-\alpha(\lambda)L] \sim \epsilon(\lambda)L \tag{5.6}$$

gdje je $\epsilon(\lambda)$ emisivnost, $\alpha(\lambda)$ apsorpcijski koeficijent (u cm) te L polumjer plazme u smjeru opažača. U slučaju kada je α malen, izraz se pojednostavljuje u umnožak emisivnosti i polumjera plazme, a što odgovara slučaju optički tanke plazme.

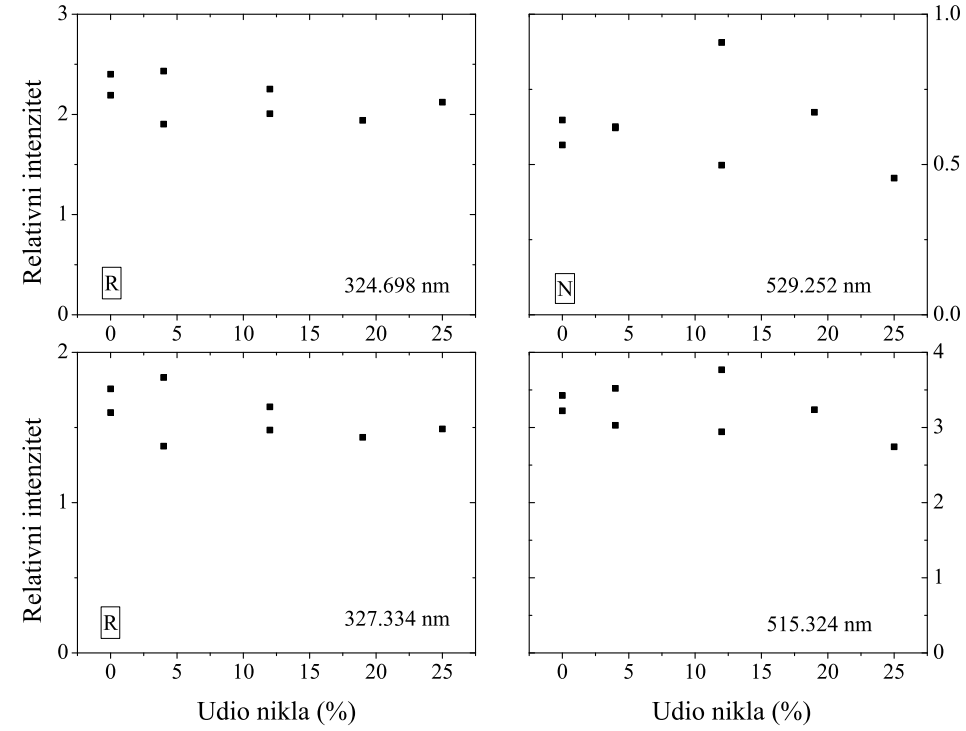


Slika 5.37: Shematski prikaz samo-apsorpcije svjetlosti.

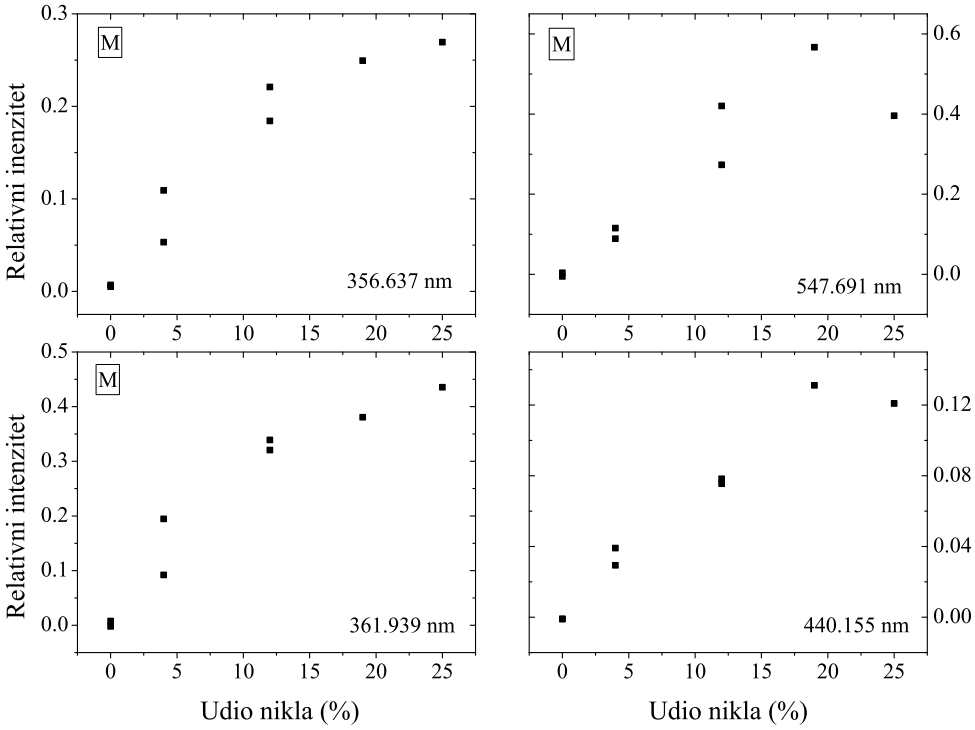
Očito je da samo-apsorpcija ovisi o koncentraciji atoma u donjem stanju te je stoga jača za linije koje dolaze od prijelaza u osnovno stanje ili neko blisko osnovnom. Isto vrijedi i za metastabilna stanja. Kod laserski proizvedenih plazmi postoji snažan gradijent (pad) temperature i koncentracije elektrona u smjeru od jezgre prema rubu. Stoga su vanjski slojevi plazme relativno hladni i sastoje se od atoma u osnovnom stanju. S druge strane, jezgra plazme sadrži visok udio pobuđenih atoma. Fotoni nastali relaksacijom tih atoma u niža stanja, i ako odgovaraju rezonantnim prijelazima, imat će zato veliku vjerojatnost ponovne apsorpcije u vanjskim, hladnim, slojevima plazme. Ukupan efekt jest taj da mjerena emisijska linija ima smanjeni intenzitet u središtu svoga profila tj. vrh linije postaje zaravnat [112]. U slučaju jače samo-apsorpcije intenzitet sredine linije može pasti ispod razine intenziteta krila linije. Ovaj efekt prikazan je shematski na slici 5.37. Samo-apsorpcija je izraženija za jake, pogotovo rezonantne linije te je prije upotrebe linije u dijagnostičke svrhe potrebno provjeriti kako izgleda njezin profil tj. pokazuje li znakove saturacije ili ne.

U sklopu ovog istraživanja napravljena su mjerenja čiji je cilj bio utvrđivanje veze emisijskog spektra ablacijske plazme i sastava mete. U tu svrhu upotrijebljeno je sedam kovanica različitog sastava tj. udjela nikla, bakra i cinka pošto su ti elementi najzastupljeniji na površini. Promatrano je nekoliko emisijskih linija od kojih niti jedna nije pokazivala znakove samo-apsorpcije iako neke od njih odgovaraju rezonantnim prijelazima ili prijelazima u metastabilna stanja.

Na slici 5.38 prikazana je ovisnost relativnog intenziteta odabranih linije bakra o udjelu nikla. Kod svih linija vidljiva je slaba korelacija koja ukazuje na neki oblik linearne



Slika 5.38: Relativni intenziteti odabranih linija bakra u ovisnosti o udjelu nikla. R-rezonantna linija, N-nepoznato donje stanje.



Slika 5.39: Relativni intenziteti odabranih linija nikla u ovisnosti o udjelu nikla. M-metastabilno donje stanje.

ovisnosti. Bitno je primijetiti da je bakar većinski element te se njegov udio kreće od 61 do 94 %. Iz toga slijedi zaključak da promjena udjela nikla u rasponu od 0 do 25 % ne utječe na emisijski intenzitet mjerenih linija bakra na način koji se može iskoristiti za dijagnostiku tj. za mjerenje udjela bakra. Također, moguće je primijetiti da nema bitne razlike između ponašanja prijelaza koji završavaju u osnovnom stanju i onih koji završavaju u ostalim stanjima.

S druge strane, iz relativnog intenziteta linije nikla, vidljiva je puno jača korelacija, slika 5.39. Moguće je primijetiti da s povećanjem udjela, rastu i relativni intenziteti te se čini da pri većim udjelima dolazi do usporavanja rasta intenziteta. Od četiri prikazane linije, tri odgovaraju prijelazima koji završavaju u niskim metastabilnim stanjima (označene su slovom M) dok četvrta linija odgovara prijelazu koji za donje ima stanje koje se brzo prazni u osnovno. Velika sličnost u ponašanjima relativnih intenziteta vodi na zaključak da je efekt samo-apsorpcije, ako ga ima, vrlo slab te se u danim eksperimentalnim uvjetima bilo koja od odabranih linija može upotrijebiti u dijagnostičke svrhe.

Na kraju, može se zaključiti da iz usporedbe rezultata za bakar i nikal slijedi da korelacija ovisi o tome mjeri li se većinski ili manjinski element. Očito je korelacija jača za manjinski, a slabija za većinski element. Iz toga slijedi da je LIBS metoda pogodnija za otkrivanje promjena u udjelima onih elemenata koji ne čine glavninu mase uzorka.

6

Zaključak

Istraživanja u ovom radu bila su usmjerena na proučavanje utjecaja pozadinskog plina na sastav i širenje laserski proizvedene plazme. S jedne strane, pozadinski plin ima utjecaj na kemijske/kinetičke procese u plazmi, a s druge strane ograničava njeno širenje. Ovi procesi su zapravo međusobno vezani jer širenje plazme utječe na koncentracije čestica te stoga na vjerojatnosti sudara, tj. na vjerojatnost ionizacije i rekombinacije koje onda zbog kulonskih efekata utječu na gibanje čestica plazme. Ipak, pokazano je da je u određenim slučajevima ova dva efekta moguće promatrati odvojeno.

Dobiveno je da se profili apsorpcijskih linija atoma ablatiranog materijala te njihove vremenske ovisnosti, mjereni pomoću CRDS-a, mogu simulirati upotrebom jednostavnog modela koji u obzir uzima samo širenje plazme i to kroz nekoliko parametara, od kojih su najvažniji kutna i brzinska raspodjela oblaka plazme. Naime, uspoređujući mjerene i simulirane profile linija željeza, dobivena je efektivna apsorpcijska duljina oblaka plazme te izračunana koncentracija apsorbirajućih atoma u danom stanju iznad površine mete. Također, pokazalo se da je kombinacijom eksperimentalnih mjerenja CRDS-om te modela moguće, uz koncentraciju čestica, dobiti i druge parametre. Tako je iz vremenskih položaja maksimuma integriranih linijskih profila moguće odrediti srednju brzinu širenja apsorbirajućih čestica, raspodjelu po brzinama te položaj s kojeg širenje oblaka plazme počinje.

Ova činjenica, da je moguće odrediti položaj izvora širenja, iskorištena je pri opisu tj. modeliranju dijela oblaka plazme koji se, uslijed sudara sa samim sobom širi nazad prema meti. Naime, iako se širenje ablacijske plazme najčešće promatra kao proces kojim se ablatirani materijal udaljava od površine mete, pokazano je da dio čestica kroz sudare mijenja smjer gibanja te se počinje vraćati prema meti. Ovaj proces je poznat pod nazivom "raspršenje unazad" (engl. *backscattering*). Unatoč tome što se raspršenja čestica unutar oblaka plazme ne događaju u jednoj točki i u jednom trenutku, usporedba eksperimenta

s modelom pokazala je da se na niskim tlakovima raspršenje može opisati kao trenutačan proces koji se odvija unutar malog volumena, ubrzo nakon ablacije te na maloj visini iznad površine. S konceptualne strane, u ranim trenucima svoga razvoja plazma je općenito sabijena i gusta te se stoga i svi procesi u njoj, pa tako i raspršenje, događaju efektivno u točkastom volumenu. Time je pokazano da se i složen efekt kao što je gibanje dijela plazme u smjeru suprotnom od očekivanog može opisati relativno jednostavnim modelom. Također, mjerenja su pokazala da atomi raspršeni unazad imaju manju prosječnu brzinu (10^5 cm/s) od onih koje gibaju prema naprijed (10^6 cm/s). Usporedbom integriranih profila linija iznad i ispod mete dobiveno je da omjer čestica koje se gibaju unazad i prema naprijed iznosi oko 10% što je dovoljno za procese naparavanja.

Jednako kao što pozadinski plin može utjecati na pobudu atoma ablatiranog materijala, tako i vrsta mete ima utjecaj na pobudu okolnog plina. U mjerenjima stvaranja i nestajanja helijevog metastabilnog stanja 2^3S_1 prilikom laserske ablacije pokazano je da se najveća koncentracija metastabilnog helija postiže prilikom ablacije aluminija. Ova činjenica može se povezati s pragom ionizacije aluminija koji ga čini pogodnim za stvaranje primarnih elektrona, a ti elektroni dalje kroz sudare pobuđuju helij u metastabilno stanje. Također, pokazano je da se iz oblika apsorpcijskih linija helija može zaključivati o gibanju oblaka plazme. Naime, je da u danom vremenskom prozoru, rasponu tlakova i tokova energije lasera, gibanje metastabilnih helijevih atoma jest termalno, dok je gibanje atoma ablatiranog materijala usmjereno, upravo kako se i očekuje od oblaka plazme. Dalje, pokazano je da su za stvaranje metastabilnog helija najzaslužniji sudari s brzim elektronima te teškim pobuđenim česticama. Na tlaku od 0.05 mbar pri toku energije lasera od $10.9 \cdot 10^9$ W/cm^2 te u vremenskom prozoru između 1 i 1.5 μs nakon laserskog pulsa, dobiveno je da omjer metastabilnog naspram helija u osnovnom stanju iznosi oko $5 \cdot 10^{-4}$. Također, pokazano je da na većim tokovima energije lasera dolazi do zasjenjenja plazmom te posljedično do saturacije u koncentraciji metastabila. To znači da se daljnjim povećanjem energije lasera ne može postići povećanje koncentracije metastabila. U dijagnostičke svrhe je zato dovoljno dovoljno koristiti manje energije lasera.

S druge strane, mjerenjem međudjelovanja pozadinskog plina i plazme ablatiranog materijala pokazano je da se izvođenjem laserske ablacije GaAs u atmosferi argona ili helija dobiva različito ponašanje emisijskih intenziteta galija i arsena. Dobiveno je da optička emisija, kako galijevih tako i arsenovih neutrala i iona, postaje mnogo jača u slučaju kad je pozadinski plin argon. Uzrok tome leži u energetskoj strukturi atoma helija i argona; argon se naime lakše pobuđuje te zato kroz sudare može češće prenijeti energiju na ostale čestice plazme. Argon se tako pokazao kao plin koristan u slučaju kad se laserska ablacija koristi u detekcijske svrhe (npr. LIBS) jer omogućava jači signal uz

isti tok energije lasera. Ovo je svojstvo vrlo bitno pri ispitivanju osjetljivih ili vrijednih uzoraka kod kojih je potrebno izbjeći pretjerana oštećenja. S druge strane, u heliju je pobuda ablatiranog materijala općenito slabija nego u argonu. Također, helij kao pozadinski plin dovodi do slabije ovisnosti omjera relativnih intenziteta linija ablatiranog materijala, u ovom slučaju galija i arsena, o tlaku. Ovi rezultati ukazuju na činjenicu da je helij kao pozadinski plin pogodan za dobivanje jednolike pobude čestica plazme na širem rasponu tlakova usporedno s manjim stupnjem ionizacije. Manja koncentracija iona ga čini zanimljivim medijem u kojem bi se provodila pulsna laserska depozicija s obzirom da je na taj način moguće izbjeći efekt raspršenja (engl. *sputtering*) koji ioni imaju na površinu supstrata.

Kao pozadinski plin, argon se pokazao uspješan i u pobuđivanju čestica ablatiranog materijala prilikom ablacije na zraku. Pokazano je da upotrebom mlaza plemenitog plina usmjerenog na površinu ablacijske mete prilikom laserske ablacije dolazi do iznimnog pojačanja signala već i na tokovima plina od oko 500mL/min. Ovo pojačanje je bitno za dijagnostička mjerenja koja za cilj imaju utvrđivanje prisutnosti, i eventualno relativnih udjela, elemenata u tragovima unutar promatranog uzorka. Korelacija relativnih intenziteta atomskih linija i relativnih udjela pokazala se ovisnom o iznosu tih istih udjela; jača korelacija prisutna je kod manjih udjela.

A
Prilog

A.1 CRDS-master

Tijekom apsorpcijskih mjerenja više se puta pojavila potreba za modifikacijom programa kojim se upravljalo cijelim mjernim sustavom. Program je napisan u programskom paketu LabVIEW. Originalna ili početna verzija zove se master.vi, a trenutna je master_10.vi. Modifikacije koje su napravljene uključuju upravljanje novim osciloskopom, promjenu upravljanja ablacijskim laserima i dodatne mogućnosti analize. U daljnjem tekstu bit će ukratko dokumentirane bitnije promjene s ponekom slikom odgovarajućeg blok-dijagrama. Namjera je ovog poglavlja da bude referenca ili uputa za buduće korisnike upravljačkog programa. Za upoznavanje samog LabVIEW-a najbolje je koristiti izvore dostupne na internetu.

A.1.1 Osciloskop Hameg1508-2

Originalni program bio je namijenjen radu sa starim osciloskopom Hameg1507. Prvi problem pri dodavanju novog osciloskopa bila je činjenica da koristi noviju sintaksu (SCPI). Zbog toga, a i malo drugačijeg načina rada, cijeli kôd je morao biti napisan nanovo.

Pri pokretanju programa osciloskop je prvo potrebno konfigurirati: to se radi unutar okvira "HM1508-Init". Naredbe koje se pritom šalju osciloskopu opisane su u priručniku [113]. Unutar okvira "set_average" zadaje se broj signala koje osciloskop treba usrednjiti. Vremenska skala osciloskopa može se izabrati u padajućem izborniku na prednjoj ploči (Front Panel) programa u kartici "Scan Parameters". Taj izbornik vezan je za dio koda unutar okvira "set_timescale". Napomena: pri početku svakog mjerenja računalo pročita skalu s osciloskopa te postavi odgovarajuću vrijednost padajućeg izbornika (okvir "vremenska_skala"). Problem koji se pojavio je da rezolucija osciloskopa te broj

Tablica A.1: Broj točaka i rezolucija osciloskopa Hameg 1508-2 za različite vremenske skale

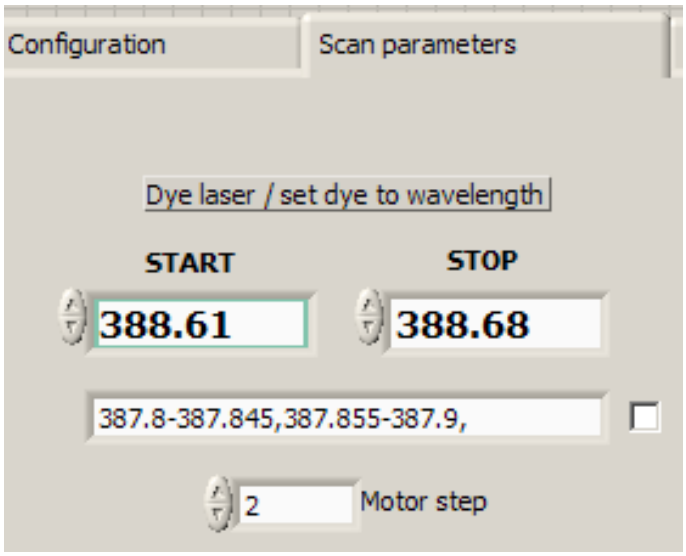
Vremenska skala	Broj točaka (1 kanal)	rezolucija (ns)	Broj točaka (2 kanala)
100 ns	1000	1	500
200 ns	2000	1	1000
500 ns	1000	5	500
1 μs	2000	5	1000
2 μs	2000	10	2000
5 μs	2000	25	1000
10 μs	2000	50	2000
20 μs	2000	100	2000
50 μs	2000	250	2000

snimljenih točaka ovise o vremenskoj skali, kao što je prikazano u tablici A.1. Potprogram Broj-tocaka.vi sluzi tome da za danu vremensku skalu odredi broj točaka tj. duljinu signala koji će osciloskop tijekom mjerenja slati na računalo. Čitanje podataka s osciloskopa pojavljuje se na više mjesta te se vrši potprogramom "citanje pola forme-mb.vi".

Napomena: Na kartici "Test/Remote setup" postoje dva gumba (Remote on / off). Oni su izgubili svoju ulogu postavljanjem novog osciloskopa. Ostavljeni su za svaki slučaj.

A.1.2 Način mjerenja

Originalna verzija programa sadržavala je tri načina mjerenja: "Wavelength", "Delay" i "Step position". Način mjerenja se bira padajućim izbornikom "Scan type" na kartici "Scan parameters". U tom izborniku moguće je doduše izabrati još tri načina, ali njihov kôd nikada nije napisan. Promjena koja jest napravljena tiče se načina mjerenja "Wavelength". Naime, uobičajeni postupak mjerenja bio je da se na početku zadaju početna i krajnja valna duljina te se pusti laser da polagano prijeđe spektar od prve do druge. Ipak, apsorpcijske linije ponekad sačinjavaju samo nekoliko postotaka snimljenog spektra, većina onoga što se snimi je šum tj. područje valnih duljina gdje nema apsorpcije. Zbog toga je napravljen dodatni kôd koji omogućava da laser skenira samo preko zanimljivih područja, a preskače ona nezanimljiva. Ovaj način mjerenja aktivira se stavljanjem kvačice u kućicu "skokovi?". Sintaksa zadavanja područja je sljedeća: "387.8-387.845,387.855-387.9,", slika A.1 Dakle, početna i krajnja valna duljina raspona odijeljene su crticom "-", a sama područja odijeljena su zarezom. Zarez dolazi i na kraju te ne smije biti praznih znakova (tj. *space*). Čini se da ovakav način ponekad radi, a ponekad ne. Bug do sada nije pronađen jer se greška čini nereproducibilna. Možda je greška u *shift registrima*, oni



Slika A.1: Dio korisničkog sučelja namijenjen skeniranju po "zanimljivim" područjima.

naime zadržavaju svoju vrijednost čak i nakon zaustavljanja programa. Može ih se očistiti zatvaranjem samog Labview-a.

Prilikom namještanja snopa dye-lasera i praćenja signala na osciloskopu (ili računalu) korisno je imati referencu za "dobar signal". Stoga je omogućeno da se prilikom nailaska na dobar signal, isti može trajno ucrtati na graf (kartica "Scan monitoring") bez ometanja daljnjih mjerenja. Tome služi gumb "Zapeci". Pritiskom na njega podaci prikazani na pripadnom grafu ostat će "zapečeni".

Tijekom eksperimenata koji su uključivali dugotrajno naparavanje ablatiranog materijala bilo je potrebno voditi računa o broju ispaljenih ablacijskih pulseva. Taj broj se kretao oko nekoliko tisuća. Jedan način praćenja bio je ručno tj. štopericom. Poznavajući broj potrebnih pulseva i frekvenciju pucanja (u pravilu 1 Hz), bilo je lako izračunati vrijeme (u sekundama) potrebno da se naparavanje završi. Ipak, kako bi se posao olakšao, napisan je dio koda koji prati broj ispaljenih pulseva. Prva ideja bila je da se laseru zada koliko pulseva da ispali. Ovo, naizgled najjednostavnije rješenje, ipak nije bilo najpraktičnije jer se laseru jednom naredbom može zadati najviše 999 pulseva. Stoga je napravljen kôd koji na temelju ukupnog broja pulseva izračuna potrebno vrijeme te nakon što to vrijeme istekne ugasi laser. Ovaj pristup zapravo je identičan ručnom. "Štoperica" koju računalo koristi je zapravo jedna paralelna petlja koja kad se završi ugasi lasere. S time dolazi činjenica da i ovu štopericu treba ručno pokrenuti (automatsko je samo gašenje). Pokreće se pritiskom na lampicu "Timestop" koja se nalazi na kartici "Test/Remote setup". Vrijeme se zadaje u kućici pokraj (Time length (sec)), a s obzirom na to da su naparavanja

rađena pri frekvenciji od 1 Hz, to vrijeme je jednako broju pulseva. Naravno, operativni sustav nije u mogućnosti glumiti pravu štopericu te se na nakon nekog vremena nakupi greška. Na nekoliko tisuća zadanih pulseva može biti par pulseva viška.

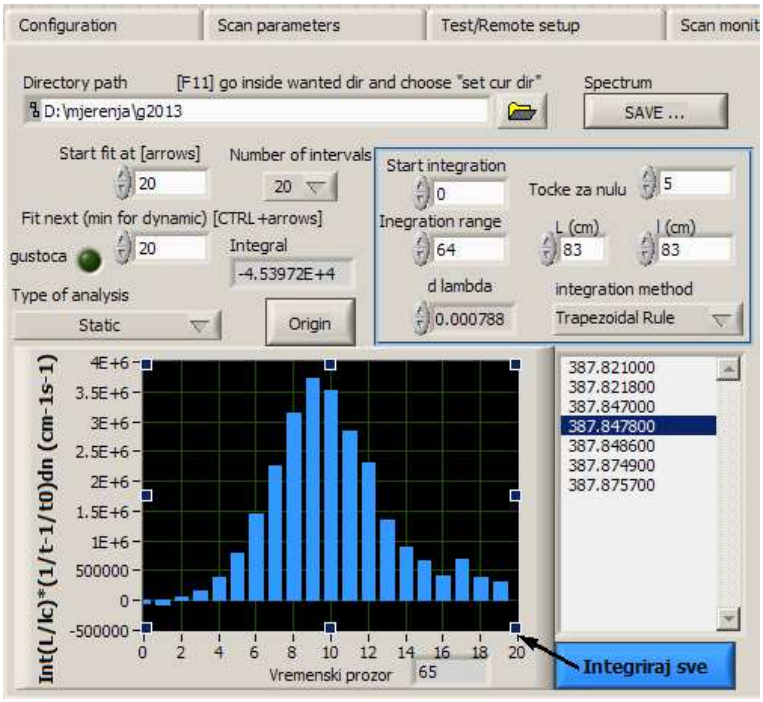
A.1.3 Analiza mjerenja

Analiza mjerenja (kartica "Analysis") je također doživjela neke prepravke i dodatke u odnosu na originalni program. Možda je najbolje krenuti od najmanjih dodataka. Gumb "sve u Origin" šalje doslovno cijelo učitano mjerenje u Origin. Padajući izbornik "Pomicanje fita" u gorenjem desnom uglu spektra omogućava da područje signala koje se fita na grafu "Signal" pomičemo strelicama na tipkovnici bilo kontinuirano (tj. točku po točku) bilo skokovito (interval po interval).

Na kartici "NonUser setup", jer drugdje nije bilo mjesta, nalaze se dva korisna gumba: "R2?" te "Automatsko ime za spektar". Uključivanjem prvoga omogućava se da prilikom slanja spektra u Origin, uz spektar bude poslan i R^2 fita. Uključivanjem drugoga, preskače se davanje imena spektru prilikom slanja u Origin. Ime je tada jednako nazivu mjerenja. Pritom treba voditi računa o tome da ime mjerenja ne bude predugačko jer Origin ima ograničen broj znakova koje može primiti. Ako je ime predugačko, i u Originu će se pojaviti prazna tablica.

Na kartici "Analysis" nalazi se i mala lampica naziva "gustoca", slika A.2 Njenim uključivanjem se vrijednosti na osi y grafa "Graf integrala" preračunaju u koncentraciju (cm^{-3}) koristeći izraz 3.12. Područje koje se integrira označeno je na spektru plavom bojom. Ovakav prikaz koristan je jer se brzo mogu vidjeti ponašanja koncentracija u vremenu, a bez prebacivanja podataka u neki drugi program (npr. Origin). Time je olakšano i traženje prikladnog vremenskog prozora za fit. Numeričke podatke kao što su statističke težine gornjem i donjeg stanja, vrijeme života, valna duljina prijelaza potrebno je upisati u pripadne kućice na kartici "NonUser Setup". Htio sam ih staviti na karticu za analizu, ali nije bilo mjesta. Također, potrebno je zadati duljinu optičkog rezonatora *L (cm)*, efektivni apsorpcijski put *l(cm)* te područje ("Start integration", "Integration range") i vrstu integracije ("integration method") signala. Gumb "Int->Origin" šalje u Origin podatke prikazane na grafu ispod ("Graf integrala"). "Graf integrala" se ne crta automatski nakon promjene bilo kojeg parametra (iako je to moguće napraviti) nego je potrebno pritisnuti gumb "Integriraj sve".

Napomena: prije računanja integrala tj. koncentracije potrebno je namjestiti vrijednost u kućici "d lambda" tako da bude jednaka *Wavelength step*-u za dano mjerenje. Također, prije integracije moguće je spektru oduzeti nulu. Ona se definira kao prosjek



Slika A.2: Dio korisničkog sučelja namijenjen računanju koncentracije.

određenog broja točaka s lijeve i desne strane integriranog intervala te se zadaje u kućici "Tocke za nulu". Npr. ako se zada broj pet onda se nula računa kao prosjek pet krajnjih točaka s lijeve i pet s desne strane intervala. Također, u kodu se vrši transformacija integrala po valnoj duljini u integral po frekvenciji.

Apsorpcijskom spektru moguće je oduzeti i običnu nulu, tj. njegovu najmanju vrijednost, uključivanjem lampice "Oduzmi nulu" u donjem lijevom uglu spektra.

A.2 Dvoatomne molekule - računalni program

U ovom poglavlju opisan je način rada programa za računanje spektra dvoatomnih molekula iz pripremljenih potencijala i dipolnog momenta prijelaza.

Trenutna verzija računalnog programa je “Diatomic Spectra.vi”. Računanje se sastoji od nekoliko cjelina. Za početak, na kartici “Potencijal” postoji gumb “potencijal” kojim je potrebno učitati željeni potencijal. Nakon toga, potencijal je prikazan na grafu ispod. Na blok-dijagramu učitavanje se vrši unutar okvira “potencijalna”. Tamo se također računa duljina prostorne rešetke (u metrima) te razmak između dvije točke (čvora) rešetke (u Bohrovim radijusima). Nakon što je potencijal učitan, potrebno je namjestiti neke opcije. U gornjem lijevom uglu postoje kućice u koje treba upisati atomske mase *M1* i *M2* atoma molekule (iz njih se računa reducirana masa), zatim ime dokumenta u koji će se zapisati

valne funkcije, kvantni broj Λ prijelaza te maksimalni vibracijski i rotacijski kvantni broj (v i J). Pomoću dviju kvačica moguće je odabrati treba li iz izračunanog skupa funkcija ukloniti slobodna stanja te treba li uopće rezultat zapisati u imenovani dokument (*write to file?*). Pritiskom na gumb "Racunaj v.f." počinje računanje valnih funkcija za dani potencijal. Kao što je opisano u teorijskom dijelu, pronalaženje valnih funkcija potencijala zahtijeva dijagonalizaciju matrice veličine N×N gdje je N broj točaka rešetke tj. broj točaka potencijala. Također, svaki rotacijski broj J ima svoj potencijal pa je zato broj dijagonalizacija jednak maksimalnom J-tu. Zadavanjem nekog velikog broja npr. $J = 200$ račun traje recimo 10-ak sekundi, ali u pravilu tako veliki J-ovi nisu potrebni. Veličina dokumenta s valnim funkcijama može biti nekoliko desetaka MB. Osim vrijednosti valnih funkcija zapisuju se i pripadne energije te rotacijski i vibracijski kvantni broj. U slučaju da je stanje slobodno pridružit će mu se negativni vibracijski kvantni broj.

Unutar koda, matrica se dijagonalizira u okviru "eigen". Prvo se računa reducirana masa molekule te jedan konstantni faktor. Nakon toga, slijedi konstrukcija matrice kinetičke energije prema izrazima 4.5 i 4.6. Za kinetičku energiju je zadužen potprogram "Kinetic.vi". Unutar njega u prvoj petlji se računaju dijagonalni elementi, a u druge dvije nedijagonalni. Dobivena matrica se šalje, zajedno s potencijalnom energijom, kvantnim brojevima i još neki parametrima u potprogram "eigen.vi". Zapravo, ovisno o tome da li se želi izbjeći slobodna stanja ili ne, postoje dvije verzije tog potprograma. Možda bi se oni eventualno mogli objediniti u jedan. kôd unutar potprograma "eigen.vi" sastoji se od jedne velike petlje koja se vrti onoliko puta koliko ima J-ova tj. svakoj iteraciji odgovara jedna dijagonalizacija. Bitan dio računa i slaganje podataka u oblik pogodan za zapisivanje odvija se u gornjem dijelu petlje. U donjem dijelu petlje nalazi se kôd odgovoran za provjeravanje koja valna funkcija odgovara vezanom, a koja slobodnom stanju. Kriterij provjere je dvostruki; ako je energija stanja veća od disocijacijske energije molekule te ako je integral valne funkcije izvan jame veći od onog unutar jame, stanje se proglašava slobodnim (tj. dobiva negativni vibracijski kvantni broj). Na izlazu ovaj potprogram daje valne funkcije zadnjeg J-a, potencijale za sve J-ove, rotacijske, vibracijske i slobodne energije te jednu veliku mrežu zvanu "izlaz" koja predstavlja najvažniji dio te se dalje zapisuje u dokument. Energije se eventualno (kontrolirano kvačicama) zapisuju u dokumente čije se ime zadaje u odgovarajućim kućicama ("Energije J=0", "Energije v=0").

Postupak opisan u prethodna dva poglavlja, dakle računanje valnih funkcija i energija, potrebno je ponoviti i za drugi potencijal. Na kraju imamo nekoliko dokumenata: sortirane valne funkcije prvog i drugog potencijala te rotacijske, vibracijske i eventualno slobodne energije.

Tablica A.2: Izgled tablice koja sadrži faktore potrebne za izračun spektra. Prekid u tablici je tu radi lakše vizualizacije.

Rotacijski kvantni broj	grana	v_i,v_j	gornja energija	razlika energije	Franck-Condon	Hönl-London
J=0	R:1	(0,0)	Eup:-1613.87	Edif:22167.50	FC:-0.103	HL:1
J=0	R:1	(0,1)	Eup:-1613.87	Edif:20657.07	FC:0.159	HL:1
J=0	R:1	(0,2)	Eup:-1613.87	Edif:19218.34	FC:-0.185	HL:1
–	–	–	–	–	–	–
J=1	Q:0	(0,0)	Eup:-1609.95	Edif:22171.42	FC:-0.104	HL:0.75
J=1	Q:0	(0,1)	Eup:-1609.95	Edif:20661.00	FC:0.159	HL:0.75
J=1	Q:0	(0,2)	Eup:-1609.95	Edif:19222.266	FC:-0.185	HL:0.75

Idući korak je računanje Franck-Condonovih i Hönl-Londonovih faktora te izrada tablice s istima. To se radi klikom na gumb "Franck Condon". Prije toga se kvačicom odlučuje treba li rezultate spremiti u dokument te pod kojim imenom. Račun se odvija u okviru "franck-condon" i to u dva dijela; prvo se potprogramom "Franck-Condon2.vi" računaju sami faktori i slaže tablica,a zatim se potprogramom "Ciscenje.vi" iz tablice uklanjaju nepotrebni znakovi. Čišćenje je potrebno jer, nažalost, nisam uspio napraviti da tablica od početka ima dobar oblik. "Franck-Condon2.vi" ima tri ulaza: sortirane valne funkcije gornjeg i donjeg stanja te dipolni moment. Prema dipolnim pravilima računaju se faktori dozvoljenih prijelaza. Gleda se je li prijelaz dozvoljen energetski, zatim radi li se o vezano-vezanom ili o slobodno-vezanom prijelazu te o kojoj je grani riječ (P, Q ili R). Ovaj dio koda napravljen je za prijelaz $\Sigma \rightarrow \Pi$, za druge prijelaze trebalo bi ga poopćiti. Izlaz iz potprograma jest tablica "Izlazni faktori" koja se dalje u glavnom programu, kako je već rečeno, čisti i zapisuje u dokument. Oblik zapisa prikazan je u tablici A.2. Kako vidimo ona sadrži Franck-Condonove i Hönl-Londonove faktore linija, rotacijske i vibracijske kvantne brojeve, energiju gornjeg stanja te energiju razlike. Iz faktora se računa intenzitet prijelaza, iz energija se računaju termalne naseljenosti i valna duljina, a kvantni brojevi su tu samo radi vođenja evidencije.

Dokument s faktorima (za dani prijelaz) je zapravo potrebno izračunati samo jednom. Nakon toga se svaki novi spektar računa iz tih podataka, a mijenjaju se jedino naseljenosti stanja tj. temperaturne raspodjele.

Prije računa spektra potrebno je namjestiti neke parametre. Prvo, kućice s desne strane kartice "Potencijal" trebaju sadržavati nazive odgovarajućih dokumenata ("Energije J=0", "Energije v=0" i "Fajl s faktorima"). Nakon toga, u kućicu "Min. intenzitet" treba upisati minimalni intenzitet koji linija treba imati da bi bila prikazana u spektru. Zapravo, unaprijed je teško znati koliki ovaj broj treba biti pa je nužno malo isprobavanja.

Idući se zadaju početna i krajnja točka spektra ("Xmin" i "Xmaks"), vibracijska i rotacijska temperatura. Kako temperature izgledaju može se vidjeti na kartici "Temperature". Na ovim grafovima moguće je kursorom ručno zadavati pojedine naseljenosti. Pritom se cijela raspodjela nanovo normalizira. Napomena: *ispod prikaza rotacijske temperature postoji onemogućeni gumb "MB". Nakon što ga se omogući, njime se gornja raspodjela može prikazivati u obliku koji uzima u obzir degeneraciju rotacijskih stanja, kako je opisano u [60]. Taj prikaz treba biti isključen prilikom računanja spektra jer kôd kasnije uzima degeneraciju automatski u obzir.* Na kraju se može zadati rezolucija u nm unutar kućice "FWHM". Rezolucija se može zadavati i naknadno kad je spektar već izračunan.

Kad se sve spremno, pritiskom na gumb "Spektar" počinje računanje spektra. Napomena: *ime gumba je zapravo "Line strength", riječ "Spektar" je samo opisni tekst na površini gumba.* Za to vrijeme na blok-dijagramu počinje se odvijati kôd unutar okvira "Line strength". Podaci s FC-faktorima i svim ostalim već spomenutim ulaze u potprogram "Line strength1.vi" gdje se kroz jednu petlju računa svaki pojedini intenzitet. Ako linija ima puno, ovo može potrajati. Struktura *true/false* sadrži kôd posebno za vezano-vezano prijelaze, a posebno za one koji uključuju slobodna stanja. kôd unutar strukture radi dvije stvari: prvo, čita red po red iz tablice s faktorima te iz toga i termalnih naseljenosti računa intenzitet i valnu duljinu svake linije prema izrazima ekvivalentnima 3.1 i 3.2. Drugo, iz kvantnih brojeva slaže listu spektroskopskih oznaka prijelaza. Na kraju sve se skupa sažima u snop "izlaz" i šalje glavnom programu. Nakon toga, glavni program podatke šalje u potprogram "Sortiranje.vi" u kojemu se vrši razvrstavanje linija prema valnim duljinama, od manjih prema većima. Naime, u svim prethodnim računima, redoslijed linija je određen njihovim kvantnim brojevima (usp. tablicu A.2), a što ne odgovara njihovom redoslijedu u spektru. Napomena: *Ovo razvrstavanje troši dosta vremena, a možda bi se moglo izbjeći. Rješenje je možda da se prvo računaju valne duljine i parcijalni intenziteti (oni koji ne uključuju termalne raspodjele), razvrstaju se te zapišu u neki dokument. Nakon toga spektar bi se računao pozivanjem tog dokumenta i uzimanjem u obzir naseljenosti.*

Kako bilo, nakon što su intenziteti linija izračunani potrebno još dodati rezoluciju. To se vrši u okviru "rezolucija", potprogram "Gauss.vi". Kako se vidi iz imena, profil koji se dodaje na svaku liniju jest Gaussov. Iako to (nažalost) nije vidljivo iz koda, riječ je o vrlo jednostavnom postupku. Prvo se konstruira nova os X tako da se uzme razlika Xmaks i Xmin te podijeli s FWHM/5. Dijeljenjem većim brojem dobit će se na točnosti, ali na štetu računalne memorije. Nakon toga se na prvu liniju doda Gaussian u 40 točaka (20 lijevo i 20 desno od položaja linije). Isto se napravi za drugu liniju te se rezultat zbroji s prethodim. I tako iterativno dalje dok se sve linije ne zaogrnu Gaussianom.

Pri povratku u glavni program, moguće je izračunani spektar prikazati zajedno s mjerenim. Mjereni spektar se učitava korištenjem kućice "Eksperiment" ispod grafa spektra. Moguće je namjestiti i faktor pomaka po valnoj duljini (kućica "Pomak") te faktor veličine (kućica "Faktor") kojim se spektri dovode na istu mjeru. U korisničkom sučelju, kartica "Spektar", na gornjem prikazu nalazi se sirovi linijski spektar, na donjem spektar s uključenom rezolucijom. Gornji spektar sadrži kursor kojim je moguće vidjeti kvantne brojeve svake pojedine linije. Kursori u Labview-u imaju nezgodnu naviku da se izgube tj. ostanu negdje izvan prikazanog područja. Tada ih je potrebno potražiti pomoću alata ugrađenih u grafove ("Cursor Legend"). Spektar s rezolucijom moguće je spremiti u tekstualni dokument gumbom "Save" u donjem lijevom uglu grafa.

Zadnja značajka programa koju vrijedi spomenuti je mogućnost zbrajanja spektara, na kartici "Zbrajanje". Postupak je sljedeći. Prvo treba učitati faktore prijelaza pomoću prvog (lijevog) gumba "Učitaj". U dijaloškom okviru koji se otvori potrebno je označiti sve prijelaze koje želimo zbrojiti te kliknuti na "Open". Isto treba napraviti za dokumente koji sadržavaju vibracijske ("J=0") i rotacijske energije ("V=0"). Bitno je da prijelaze uvijek odabiremo istim redoslijedom. Nakon toga potrebno je zadati vibracijske i rotacijske temperature te udjele. Format zapisa je *broj;broj;broj;...broj;*. pritiskom na gumb "Računaj" počinje izračun kombiniranog spektra. Kvačica "Pokazi sve" određuje hoće li uz zbrojeni spektar biti prikazane i njegove komponente. Ako želimo vidjeti kako kombinirani spektar izgleda s drugim temperaturama potrebno je izvrtjeti cijeli račun ispočetka. Jedino je udjele moguće mijenjati naknadno. Dio koda koji to radi je unutar okvira "udjeli", potprogram "Suma spektara".

Općenita napomena: Zbog velike potrošnje memorije tijekom svih ovih računa, svaki potprogram nakon svoga izvršavanja oslobađa potrošenu memoriju funkcijom "Request Deallocation". Također, iz istih razloga velike varijable (npr. jedno ili dvodimenzionalne nizove brojeva) treba pozivati bilo preko tzv. "Property Node"-ova bilo preko referenci, ali nikako ne kao lokalne varijable.

Bibliografija

[1] D. W. Hahn N. Omenetto, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields," *Appl. Spectro.*, vol. 66, no. 4, str. 347–419, 2012.

[2] R. Gaudiuso, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, G. S. Senesi, A. De Giacomo, "Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Elemental Analysis in Environmental, Cultural Heritage and Space Applications: A Review of Methods and Results," *Sensors*, vol. 10, no. 8, str. 7434–7468, 2010.

[3] M. M. Collur T. Debroy, "Emission-spectroscopy of plasma during laser-welding of aisi-201 stainless-steel," *Metall. Trans. B*, vol. 20, no. 2, str. 277–286, 1989.

[4] C. Boulmer-Leborgne J. Hermann, "Plasma formation resulting from the interaction of a laser beam with a solid metal target in an ambient gas," *Plasma Sources. Sci. T.*, vol. 219, str. 219–226, 1993.

[5] J. Aguilera, C. Aragon, F. Penalba, "Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 127, str. 309–314, 1998. 4th International Conference on Laser Ablation (COLA 97), Monterey Bay, CA, 1997.

[6] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, M. Capitelli, "From single pulse to double pulse ns-Laser Induced Breakdown Spectroscopy under water: Elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples," *Spectrochim. Acta B*, vol. 62, no. 8, str. 721–738, 2007.

[7] W. Marine, L. Patrone, B. Luk'yanchuk, M. Sentis, "Strategy of nanocluster and nanostructure synthesis by conventional pulsed laser ablation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 154, str. 345–352, 2000. Symposium A on Photo-Excited Processes, Diagnostics and Applications of the 1999 E-MRS Spring Conference, Strasbourg, France, Jun 01-04, 1999.

[8] B. Salle, D. Cremers, S. Maurice, R. Wiens, "Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications: Influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples," *Spectrochim. Acta B*, vol. 60, no. 4, str. 479–490, 2005.

[9] A. Fridman A. L. Kennedy, *Plasma Physics and Engineering*. New York: Taylor & Francis, 2004.

[10] B. Le Drogoff, J. Margot, F. Vidal, S. Laville, M. Chaker, M. Sabsabi, T. Johnston, O. Barthelemy, "Influence of the laser pulse duration on laser-produced plasma properties," *Plasma Sources Sci. T.*, vol. 13, no. 2, str. 223–230, 2004.

[11] E. I. Moses, "Ignition on the National Ignition Facility: a path towards inertial fusion energy," *Nucl. Fusion*, vol. 49, no. 10, 2009.

[12] M. Su, C. Dong, N. Murphy, G. O'Sullivan, "Analysis of the xuv photoabsorption spectrum of Au^{2+}, Au^{3+}, and Au^{4+}," *Phys. Rev. A*, vol. 79, no. 4, 2009.

[13] T. Higashiguchi, H. Terauchi, N. Yugami, T. Yatagai, W. Sasaki, R. D'Arcy, P. Dunne, G. O'Sullivan, "Characteristics of extreme ultraviolet emission from a discharge-produced potassium plasma for surface morphology application," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 13, str. 131505, 2010.

[14] C. Aragon J. A. Aguilera, "Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods," *Spectrochim. Acta B*, vol. 63, no. 9, str. 893–916, 2008.

[15] R. K. Singh J. Narayan, "Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model," *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 13, str. 8843, 1990.

[16] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, V. Spizzichino, "Laser-induced breakdown spectroscopy for semi-quantitative and quantitative analyses of artworks-application on multi-layered ceramics and copper based alloys," *Spectrochim. Acta B*, vol. 57, no. 7, str. 1219–1234, 2002.

[17] W. Lei, V. Motto-Ros, M. Boueri, Q. Ma, D. Zhang, L. Zheng, H. Zeng, J. Yu, "Time-resolved characterization of laser-induced plasma from fresh potatoes," *Spectrochim. Acta B*, vol. 64, no. 9, str. 891–898, 2009.

[18] R. Noll, H. Bette, A. Brysch, M. Kraushaar, I. Mönch, L. Peter, V. Sturm, "Laser-induced breakdown spectrometry-applications for production control and quality assurance in the steel industry," *Spectrochim. Acta B*, vol. 56, no. 6, str. 637–649, 2001.

[19] B. Sallé, J.-L. Lacour, E. Vors, P. Fichet, S. Maurice, D. A. Cremers, R. C. Wiens, "Laser-induced breakdown spectroscopy for mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements," *Spectroch. Acta B*, vol. 59, str. 1413–1422, Sept. 2004.

[20] M. Dell'Aglio, A. De Giacomo, R. Gaudiuso, O. De Pascale, G. S. Senesi, S. Longo, "Laser Induced Breakdown Spectroscopy applications to meteorites: Chemical analysis and composition profiles," *Geochim. Cosmochim. Ac.*, vol. 74, no. 24, str. 7329–7339, 2010.

[21] A. K. Pathak, R. Kumar, V. K. Singh, R. Agrawal, S. Rai, A. K. Rai, "Assessment of LIBS for spectrochemical analysis: A review," *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 47, no. 1, str. 14–40, 2012.

[22] J. Camacho, L. Díaz, M. Santos, J. Poyato, "Time-resolved optical emission spectroscopic measurements of he plasma induced by a high-power CO2 pulsed laser," *Spectrochim. Acta B*, vol. 66, no. 1, str. 57–66, 2011.

[23] C. Henry, P. Diwakar, D. Hahn, "Investigation of helium addition for laser-induced plasma spectroscopy of pure gas phase systems: Analyte interactions and signal enhancement," *Spectrochim. Acta B*, vol. 62, no. 12, str. 1390–1398, 2007.

[24] M. Ramli, K. Kagawa, S. Abdulmadjid, N. Idris, W. Budi, M. Marpaung, K. Kurniawan, T. Lie, M. Suliyanti, R. Hedwig, M. Pardede, Z. Lie, M. Tjia, "Some notes on the role of meta-stable excited state of helium atom in laser-induced helium gas breakdown spectroscopy," *Appl. Phys. B*, vol. 86, no. 4, str. 729–734, 2007.

[25] M. M. Suliyanti, A. N. Hidayah, M. Pardede, E. Jobiliong, S. N. Abdulmadjid, N. Idris, M. Ramli, T. J. Lie, R. Hedwig, M. O. Tjia, K. H. Kurniawan, Z. S. Lie, H. Niki, K. Kagawa, "Double pulse spectrochemical analysis using orthogonal geometry with very low ablation energy and he ambient gas," *Spectrochim. Acta B*, vol. 69, str. 56–60, 2012.

[26] H. Matsuta, K. Wagatsuma, K. Kitagawa, "Laser ablation-assisted r.f. glow discharge emission source," *Anal. Sci. Supplement*, vol. 17, str. i1291–i1294, 2001.

[27] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, "Calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: State of the art," *Spectrochim. Acta B*, vol. 65, no. 1, str. 1–14, 2010.

[28] Q. Bao, C. Chen, D. Wang, Q. Ji, T. Lei, "Pulsed laser deposition and its current research status in preparing hydroxyapatite thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 5, str. 1538–1544, 2005.

[29] A. A. Voevodin M. S. Donley, "Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition: a critical review," *Surf. Coat. Tech.*, vol. 82, no. 3, str. 199–213, 1996.

[30] A. Kruusing, "Underwater and water-assisted laser processing: Part 2–etching, cutting and rarely used methods," *Opt. Laser. Eng.*, vol. 41, no. 2, str. 329–352, 2004.

[31] E. György, A. Pérez del Pino, G. Sauthier, A. Figueras, "Biomolecular papain thin films grown by matrix assisted and conventional pulsed laser deposition: A comparative study," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 11, str. 114702, 2009.

[32] M. Bišćan S. Milošević, "Expansion and backscattering of laser produced fe plasma plume," *Spectrochim. Acta B*, vol. 68, str. 34–39, 2012.

[33] P. R. Willmott J. R. Huber, "Pulsed laser vaporization and deposition," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 72, no. 1, str. 315, 2000.

[34] P. R. Willmott, R. Timm, P. Felder, J. R. Huber, "Growth of CuO films by pulsed laser deposition in conjunction with a pulsed oxidation source," *J. Appl. Phys.*, vol. 76, no. 5, str. 2657–2661, 1994.

[35] R. F. Xiao, H. B. Liao, N. Cue, X. W. Sun, H. S. Kwok, "Growth of c-axis oriented gallium nitride thin films on an amorphous substrate by the liquid-target pulsed laser deposition technique," *J. Appl. Phys.*, vol. 80, no. 7, str. 4226–4228, 1996.

[36] P. Verardi, M. Dinescu, C. Gerardi, , L. Mirenghi, V. Sandu, "AlN thin films deposition by laser ablation of Al target in nitrogen reactive atmosphere," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 109, str. 371–375, 1997.

[37] A. Bogaerts, Z. Chen, R. Gijbels, A. Vertes, "Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling?," *Spectrochim. Acta B*, vol. 58, no. 11, str. 1867–1893, 2003.

[38] V. Morel, A. Bultel, B. G. Cheron, "Modeling of thermal and chemical non-equilibrium in a laser-induced aluminum plasma by means of a Collisional-Radiative model," *Spectrochim. Acta B*, vol. 65, no. 9-10, str. 830–841, 2010.

[39] L. D. Pietanza, G. Colonna, A. De Giacomo, M. Capitelli, "Kinetic processes for laser induced plasma diagnostic: A collisional-radiative model approach," *Spectrochim. Acta B*, vol. 65, no. 8, SI, str. 616–626, 2010. 5th Euro-Mediterranean Sympsoium on Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Rome, Italy, Sep 28-Oct 01, 2009.

[40] A. Peterlongo, A. Miotello, R. Kelly, "Laser-pulse sputtering of aluminum: Vaporization, boiling, superheating, and gas-dynamic effects," *Phys. Rev. E*, vol. 50, no. 6, str. 4716, 1994.

[41] D. Sibold H. M. Urbassek, "Effect of gas-phase collisions in pulsed-laser desorption: A three-dimensional monte carlo simulation study," *J. Appl. Phys.*, vol. 73, no. 12, str. 8544–8551, 1993.

[42] M. Capitelli, A. Casavola, G. Colonna, A. De Giacomo, "Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects," *Spectrochim. Acta B*, vol. 59, no. 3, str. 271–289, 2004.

[43] G. Colonna, A. Casavola, M. Capitelli, "Modelling of LIBS plasma expansion," *Spectrochim. Acta B*, vol. 56, no. 6, str. 567–586, 2001. 1st International Conference on Laser-Induced Plasma Spectroscopy and Applications (LIBS 2000), Tirrenia, Italy, Oct 08-12, 2000.

[44] I. B. Gornushkin U. Panne, "Radiative models of laser-induced plasma and pump-probe diagnostics relevant to laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta B*, vol. 65, no. 5, str. 345–359, 2010.

[45] S.-B. Wen, X. Mao, R. Greif, R. E. Russo, "Laser ablation induced vapor plume expansion into a background gas. II. Experimental analysis," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 2, 2007.

[46] Q. L. Ma, V. Motto-Ros, W. Q. Lei, M. Boueri, X. S. Bai, L. J. Zheng, H. P. Zeng, J. Yu, "Temporal and spatial dynamics of laser-induced aluminum plasma in argon background at atmospheric pressure: Interplay with the ambient gas," *Spectrochim. Acta B*, vol. 65, no. 11, str. 896–907, 2010.

[47] J.-F. Y. Gravel D. Boudreau, "Study by focused shadowgraphy of the effect of laser irradiance on laser-induced plasma formation and ablation rate in various gases," *Spectrochim. Acta B*, vol. 64, no. 1, str. 56–66, 2009.

[48] S. Harilal, C. Bindhu, M. Tillack, F. Najmabadi, A. Gaeris, "Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 5, str. 2380–2388, 2003.

[49] R. Wood, J. Leboeuf, D. Geohegan, A. Puretzky, K. Chen, "Dynamics of plume propagation and splitting during pulsed-laser ablation of Si in He and Ar," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 3, str. 1533–1543, 1998.

[50] D. Marla, U. V. Bhandarkar, S. S. Joshi, "Critical assessment of the issues in the modeling of ablation and plasma expansion processes in the pulsed laser deposition of metals," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 2, str. 021101, 2011.

[51] S. Amoruso, "Modeling of UV pulsed-laser ablation of metallic targets," *Appl. Phys. A*, vol. 69, no. 3, str. 323–332, 1999.

[52] A. Bogaerts Z. Chen, "Effect of laser parameters on laser ablation and laser-induced plasma formation: A numerical modeling investigation," *Spectrochim. Acta B*, vol. 60, no. 9-10, str. 1280–1307, 2005.

[53] N. Bulgakova, A. Bulgakov, L. Babich, "Energy balance of pulsed laser ablation: thermal model revised," *Appl. Phys. A*, vol. 79, no. 4-6, 2004.

[54] R. Fang, D. Zhang, Z. Li, F. Yang, L. Li, X. Tan, M. Sun, "Improved thermal model and its application in UV high-power pulsed laser ablation of metal target," *Solid State Commun.*, vol. 145, no. 11-12, str. 556–560, 2008.

[55] S. I. Anisimov V. A. Khokhlov, *Instabilities in Laser-matter Interaction.* Boca Raton: CRC Press, Inc., 1995.

[56] N. Krstulović, *Efekti dvostruke laserske ablacije / doktorska disertacija.* PhD thesis, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2010.

[57] K. Chen, J. Leboeuf, R. Wood, D. Geohegan, J. Donato, C. Liu, A. Puretzky, "Laser-solid interaction and dynamics of laser-ablated materials," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 96-8, str. 45–49, 1996. 3rd International Conference on Laser Ablation (COLA 95), Strasbourg, France, May 22-26, 1995.

[58] P. Schaaf, "Laser nitriding of metals," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 47, str. 1–161, 2002.

[59] J. R. Bettis, "Correlation among the laser-induced breakdown thresholds in solids, liquids, and gases," *Appl. Opt.*, vol. 31, no. 18, str. 3448–3452, 1992.

[60] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure : Spectra of Diatomic Molecules 2nd ed.* New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1950.

[61] I. Labazan, S. Rudić, S. Milošević, "Nonlinear effects in pulsed cavity ringdown spectroscopy of lithium vapour," *Chem .Phys. Lett.*, vol. 320, no. 5-6, str. 613–622, 2000.

[62] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy - Basic Concepts and Instrumentation.* Berlin: Springer-Verlag, 1996.

[63] V. Kokoouline, O. Dulieu, R. Kosloff, F. Masnou-Seeuws, "Mapped fourier methods for long-range molecules: Application to perturbations in the rb (0) photoassociation spectrum," *J. Chem. Phys.*, vol. 110, str. 9865, 1999.

[64] V. Kokoouline, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, "Theoretical treatment of channel mixing in excited rb_2 and cs_2 ultracold molecules: Perturbations in 0_u^+ photoassociation and fluorescence spectra," *Phys. Rev. A*, vol. 62, str. 022504, Jul 2000.

[65] S. S. Harilal, C. V. Bindhu, M. S. Tillack, F. Najmabadi, A. C. Gaeris, "Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases," *J. Appl. Phys*, vol. 93, no. 5, str. 2380–2388, 2003.

[66] S. Mahmood, R. S. Rawat, M. S. B. Darby, M. Zakaullah, S. V. Springham, T. L. Tan, P. Lee, "On the plume splitting of pulsed laser ablated Fe and Al plasmas," *Phys. Plasmas*, vol. 17, no. 10, str. 103105, 2010.

[67] T. Itina, W. Marine, M. Autric, "Monte carlo simulation of pulsed laser ablation from two-component target into diluted ambient gas," *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 7, str. 3536–3542, 1997.

[68] A. A. Morozov, "Thermal model of pulsed laser ablation: back flux contribution," *Appl. Phys. A*, vol. 79, str. 997–999, 2004.

[69] A. Marcu, C. Grigoriu, K. Yatsui, "Particles interaction with obstacles in a pulsed laser deposition system," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 248, str. 466–469, 2005.

[70] S. S. Harilal, B. O'Shay, M. S. Tillack, "Spectroscopic characterization of laser-induced plasma," *J. Appl. Phys*, vol. 98, no. 1, str. 013306, 2005.

[71] R. F. Wood, K. R. Chen, J. N. Leboeuf, A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, "Dynamics of plume propagation and splitting during pulsed-laser ablation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, no. 8, str. 1571–1574, 1997.

[72] V. N. Nevolin, V. Y. Fominskii, A. G. Gnedovets, R. I. Romanov, "Pulsed laser deposition of thin-film coatings using an antidroplet shield," *Tech Phys*, vol. 54, no. 11, str. 1681–1688, 2009.

[73] N. Krstulović, N. Čutić, S. Milošević, "Spatial and temporal probing of a laser-induced plasma plume by cavity ringdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta, Part B*, vol. 63, str. 1233–1239, 2008.

[74] N. Krstulović, N. Čutić, S. Milošević, "Cavity ringdown spectroscopy of collinear dual-pulse laser plasmas in vacuum," *Spectrochim. Acta, Part B*, vol. 64, no. 3, str. 271–277, 2009.

[75] S. Srivastava K. Rohr, "Scaling law of angular emission distributions of laser ablated particle pulses from monoatomic and compound targets," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, vol. 237, no. 3-4, str. 497–506, 2005.

[76] T. R. O'Brian, M. E. Wickliffe, J. E. Lawler, W. Whaling, J. W. Brault, "Lifetimes, transition probabilities, and level energies in Fe I," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 8, no. 6, str. 1185–1201, 1991.

[77] S. S. Hodgman, R. G. Dall, L. J. Byron, K. G. H. Baldwin, S. J. Buckman, A. G. Truscott, "Metastable helium : A new determination of the longest atomic excited-state lifetime," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 053002, no. July, str. 6–9, 2009.

[78] P. Dubček, B. Pivac, S. Milošević, N. Krstulović, Z. Kregar, S. Bernstorff, "Pulsed laser ablation of GaAs using nano pulse length," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 12, str. 5358–5361, 2011.

[79] N. Konjević, M. Dimitrijević, W. Wiese, "Experimental Stark widths and shifts for spectral-lines of neutral atoms (A critical-review of selected data for the period 1976 to 1982)," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 13, no. 3, str. 619–647, 1984.

[80] H. R. Griem, *Spectral Line Broadening by Plasmas.* New York: Academic Press, 1974.

[81] S. Anisimov, D. Bauerle, B. Luk'yanchuk, "Gas dynamics and film profiles in pulsed-laser deposition of materials," *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 16, str. 12076–12081, 1993.

[82] Y. B. Zel'dovich Y. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*. New York: Academic Press, 1966.

[83] E. H. S. Burhop, "The de-excitation of helium metastable atoms in helium," *Proc. Phys. Soc. A*, vol. 67, no. 3, str. 276–280, 1954.

[84] Y. Harada, S. Masuda, H. Ozaki, "Electron spectroscopy using metastable atoms as probes for solid surfaces," *Chem. Rev.*, vol. 97, no. 6, str. 1897–1952, 1997.

[85] E. M. R. Silva, W. A. Monteiro, W. Rossi, "Absorption of Nd:YAG laser beam by metallic alloys," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 19, no. 23, str. 2095–2097, 2000.

[86] M. A. Bramson, *Infrared radiation: A handbook for applications*. New York: Plenum Press, 1968.

[87] R. Fang, D. Zhang, H. Wei, Z. Li, F. Yang, Y. Gao, "Improved two-temperature model and its application in femtosecond laser ablation of metal target," *Laser Part. Beams*, vol. 28, no. 1, str. 157–164, 2010.

[88] A. Bulgakov N. Bulgakova, "Thermal model of pulsed laser ablation under the conditions of formation and heating of a radiation-absorbing plasma," *Quantum Electron+*, vol. 29, no. 5, str. 433–437, 1999.

[89] N. M. Bulgakova A. V. Bulgakov, "Pulsed laser ablation of solids: transition from normal vaporization to phase explosion," *Appl. Phys. A*, vol. 73, str. 199–208, 2001.

[90] S. Harilal, C. Bindhu, R. Issac, V. Nampoori, C. Vallabhan, "Electron density and temperature measurements in a laser produced carbon plasma," *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 5, str. 2140–2146, 1997.

[91] Z. Chen A. Bogaerts, "Laser ablation of Cu and plume expansion into 1 atm ambient gas," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 6, str. 063305, 2005.

[92] I. Labazan, N. Krstulović, S. Milošević, "Observation of C_2 radicals formed by laser ablation of graphite targets using cavity ring-down spectroscopy," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 36, no. 20, str. 2465–2470, 2003.

[93] B. Ullrich, A. Erlacher, S. Yano, R. Schroeder, T. G. Gerasimov, H. J. Haugan, "Evolution of plasma plume generated during laser ablation of solid targets," *Proc. SPIE*, vol. 4977, str. 180, 2003.

[94] K. P. Acharya, H. Khatri, B. Ullrich, "Physical characterization of n-GaAs on p-si formed by low-temperature pulsed-laser deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 10, str. 103111, 2009.

[95] C. Schamp, W. Jesser, B. Shivaram, "Growth of GaAs "nano ice cream cones" by dual wavelength pulsed laser ablation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 15, str. 6326–6329, 2007.

[96] J. H. Ryu, J. W. Yoon, C. S. Lim, K. B. Shim, "Room-temperature laser deposition of GaAs nanocrystals on PMMA microspheres using particle fluidization," *Appl. Phys. A*, vol. 87, str. 625–629, 2007.

[97] L. N. Dinh, S. E. Hayes, A. E. Wynne, M. A. Wall, C. K. Saw, B. C. Stuart, M. Balooch, A. K. Paravastu, J. A. Reimer, "Properties of GaAs nanoclusters deposited by a femtosecond laser," *J. Mater. Sci.*, vol. 37, str. 3953–3958, 2002.

[98] X. W. Zhao, A. J. Hauser, T. R. Lemberger, F. Y. Yang, "Properties of GaAs nanoclusters deposited by a femtosecond laser," *Nanotechnology*, vol. 18, str. 485608, 2007.

[99] J. Perriere, E. Millon, M. Chamarro, M. Morcrette, C. Andreazza, "Formation of GaAs nanocrystals by laser ablation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, str. 2949–2951, 2001.

[100] R. A. Ganeev, A. I. Ryasnyanskii, H. Kuroda, "Laser ablation of gallium arsenide in different solutions," *Opt. Spectrosc+*, vol. 99, no. 6, str. 1006–1011, 2005.

[101] A. Lalayan, "Formation of colloidal GaAs and CdS quantum dots by laser ablation in liquid media," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 248, no. 1-4, str. 209–212, 2005.

[102] R. A. Ganeev, M. Baba, A. I. Ryasnyansky, M. Suzuki, H. Kuroda, "Laser ablation of GaAs in liquids: structural, optical, and nonlinear optical characteristics of colloidal solutions," *Appl. Phys. B*, vol. 80, no. 4-5, str. 595–601, 2005.

[103] A. Rider K. Ostrikov, "The path to stoichiometric composition of III–V binary quantum dots through plasma/ion-assisted self-assembly," *Surf. Sci.*, vol. 603, no. 2, str. 359–368, 2009.

[104] B. Ullrich G. J. Brown, "Room temperature photoluminiscence of amorphous GaAs," *Mat. Lett.*, vol. 63, str. 2489–2491, 2009.

[105] A.-H. LIU, "Impulse-coupling coefficients from a pulsed-laser ablation of semiconductor GaAs," *Nucl. Sci. Tech.*, vol. 17, no. 4, str. 217–221, 2006.

[106] H. F. Qi, Q. P. Wang, X. Y. Zhang, Z. J. Liu, J. Chang, W. Xia, J. G. F, "Investigation on damage process of GaAs induced by 1064 nm continuous laser," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, str. 033106, 2008.

[107] S. I. Kudryashov V. I. Emel'yanov, "Structural transitions in GaAs during irradiation by a 100-fs laser pulse," *Quantum Electron+*, vol. 31, no. 7, str. 565–566, 2001.

[108] V. Craciun D. Craciun, "Ripples and grain formation in GaAs surfaces exposed to ultrashort laser pulses," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 109/110, str. 312–316, 1997.

[109] C. Focsa, P. Nemec, M. Ziskind, C. Ursu, S. Gurlui, V. Nazabal, "Laser ablation of AsxSe100-x chalcogenide glasses: Plume investigations," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 10, str. 5307–5311, 2009.

[110] A. P. Singh, A. Kapoor, K. N. Tripathi, "Ripples and grain formation in GaAs surfaces exposed to ultrashort laser pulses," *Opt. Laser. Technol.*, vol. 34, str. 533–540, 2002.

[111] L. Minnhagen, K. W. Meissner, G. Norlén, NIST ASD Team (2013), *NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.0), [Online].* National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, [2013, July 30].

[112] D. A. Cremers L. J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy.* Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

[113] Hameg, "Hameg 1508-2 user manual." `www.layertec.de/en/shop/datasheet/106011`.

Curriculum Vitae

Marijan Bišćan rođen je 1982. godine u Karlovcu gdje je završio osnovnu i srednju školu. Nakon mature 2001. godine, upisao je Prirodoslovno-matematički fakultet u Zagrebu, smjer diplomirani inženjer fizike. Studij je završio 2009. godine pod mentorstvom dr. sc. Slobodana Miloševića s diplomskim radom naslova *Spektroskopska karakterizacija rf-plazme metana*. Tijekom te godine upisao je doktorski studij na istom fakultetu, smjer Atomska i molekulska fizika te počeo rad na doktoratu u Laboratoriju za lasersku spektroskopiju hladne plazme na Institutu za fiziku u Zagrebu pod vodstvom dr. sc. Slobodana Miloševića. Od 2010. godine zaposlen je na Institutu za fiziku kao znanstveni novak. Tijekom novačkog staža objavio je 7 znanstvenih radova, 16 konferencijskih sažetaka te sudjelovao na 3 međunarodne radionice.

Popis publikacija

7. M. Bišćan, Z. Kregar, N. Krstulović, S. Milošević: Spectroscopic characterization of laser-produced GaAs plasma in helium and argon background gases, *Optics Communications* 315 (2014) 37-42 (on-line)

6. M. Bišćan, S. Milošević: Production of metastable 2^3S_1 helium in a laser produced plasma at low pressures, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **81** (2013) 20-25

5. Z. Kregar, M. Bišćan, S. Milošević, K. Eleršič, R. Zaplotnik, G. Primc, A. Vesel, U. Cvelbar, M. Mozetič: Optical emission characterization of extremely reactive oxygen plasma during treatment of graphite samples, *Materiali in tehnologije* **46** (2012) (1) 25-30

4. M. Bišćan, S. Milošević, Expansion and backscattering of laser produced Fe plasma plume, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **68** (2012) 34-39

3. Z. Kregar, M. Bišćan, S. Milošević, M. Mozetič, A. Vesel, Interaction of Argon, Hydrogen and Oxygen Plasma Early Afterglow with Polyvinyl Chloride (PVC) Materials, *Plasma processes and polymers* **9** (2012), 10, 1020-1027

2. Z. Kregar, S. Milošević, M. Bišćan, A. Vesel, Monitoring Oxygen Plasma Treatment of Polypropylene with Optical Emission Spectroscopy, *IEEE Transactions on Plasma Science* **39** 2011(5) 1239-1246

1. M. Bišćan, Z. Kregar, N. Krstulović, S. Milošević, Time Resolved Spectroscopic Characterization of a-C:H Deposition by Methane and Removal by Oxygen Inductively Coupled RF Plasma, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **30** (2010) 3 401-412.

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom

3. N. Glavan, M. Bišćan, S. Milošević. Spectral simulations of CO molecular emission observed in inductively coupled radio frequency plasmas // *3rd International Conference on Advanced Plasma Technologies, Conference Proceedings* / Cvelbar, Uroš ; Mozetič, Miran (ur.) Ljubljana : Slovenian Society for Vacuum Technique, 2010. 38-43 (poster, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

2. M. Bišćan, Z. Kregar, N. Krstulović, S. Milošević. Optical emission spectroscopy of inductively coupled RF methane plasma during a:C-H thin film deposition // *2nd International Conference on advanced plasma technologies with 1st international plasma nanoscience symposium, Conference Proceedings* / Cvelbar, Uroš ; Mozetič, Miran (ur.) Ljubljana : Slovenian Society for vacuum Techniques, 2009. 147-149 (poster, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

1. N. Krstulović, Z. Kregar, D. Matošević; M. Bišćan, S. Milošević. Characterization of underwater laser induced plasma for surface modifications and nanoparticle production // *2nd International Conference on advanced plasma technologies with 1st international plasma nanoscience symposium, Conference Proceedings* / Cvelbar, Uroš ; Mozetič, Miran (ur.) Ljubljana : Slovenian Society for vacuum Techniques, 2009. 238-240 (poster, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

Sažeci u zbornicima skupova

13. M. Bišćan, Z. Kregar, M. Orlić, I. Jelovica Badovinac, Orlić, N. Orlić, S. Milošević. Effects of ambient gases on LIBS of metallic alloys // *18th International Scientific meeting on vacuum science and technique, Book of Abstracts* / Kovač, Janez (ur.) Ljubljana : Slovenian Society for Vacuum Techniques, 2013. (poster, sažetak, znanstveni).

12. Z. Kregar, M. Bišćan, R. Zaplotnik, S. Milošević. Comparison of spectroscopic and catalytic probe characterization of afterglow and hydrogen plasma // *10th Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics, Book of Abstracts*, 2013. (poster, sažetak, znanstveni).

11. Z. Kregar, M. Bišćan, R. Zaplotnik, S. Milošević. Spectroscopic and catalytic probe characterization of oxygen and hydrogen plasmas // *18th International Scientific meeting on vacuum science and technique, Book of Abstracts* / Kovač, Janez (ur.) Ljubljana : Slovenian Society for Vacuum Techniques, 2013. (poster, sažetak).

10. M. Bišćan, Z. Kregar, N. Krstulović, S. Milošević. Spectroscopy of GaAs laser produced plasma // *14th Joint Vacuum Conference - 12th European Vacuum Conference - 11th Annual Meeting of the German Vacuum Society - 19th Croatian - Slovenian Vacuum Meeting, Book of abstracts* / Radić, Nikola ; S. Milošević (ur.) Zagreb : Croatian Vacuum Society, 2012. 153-153 (poster, sažetak, znanstveni).

9. M. Bišćan, S. Milošević. Metastable helium production in laser produced plasma // *14th Joint Vacuum Conference - 12th European Vacuum Conference - 11th Annual Meeting of the German Vacuum Society - 19th Croatian - Slovenian Vacuum Meeting, Book of abstracts* / Radić, Nikola ; S. Milošević (ur.) Zagreb : Croatian Vacuum Society, 2012. 35-36 (predavanje, sažetak, znanstveni).

8. Z. Kregar, M. Bišćan, S. Milošević, M. Mozetič, A. Vesel. Optical emission spectroscopy of plasma during treatment of polymers // *14th Joint Vacuum Conference - 12th European Vacuum Conference - 11th Annual Meeting of the German Vacuum Society - 19th Croatian - Slovenian Vacuum Meeting, Book of abstracts* / Radić, Nikola ; S. Milošević (ur.) Zagreb : Croatian Vacuum Society, 2012. 89-89 (poster, sažetak, znanstveni).

7. K. Salamon, N. Krstulović, M. Modic, M. Bišćan, S. Milošević, O. Milat. Time delay effect in production of thin Ti films by double-pulse laser deposition // *14th Joint*

Vacuum Conference - 12th European Vacuum Conference - 11th Annual Meeting of the German Vacuum Society - 19th Croatian - Slovenian Vacuum Meeting, Book of abstracts / Radić, Nikola ; S. Milošević (ur.) Zagreb : Croatian Vacuum Society, 2012. 126-126 (predavanje, sažetak, znanstveni).

6. M. Bišćan, Z. Kregar, N. Glavan-Vukelić, S. Milošević. Analysis of CO emission spectra observed in plasmas // *18th International Scientific Meeting on Vacuum Science and Techinque - Book of abstracts* / Mozetič, Miran ; Vesel, Alenka (ur.) Ljubljana : Slovenian Society for Vacuum Technique, 2011. 26-26 (poster, sažetak, znanstveni).

5. M. Bišćan, S. Milošević. Study of backscattered atoms within laser produced plasma plume // *20th International Laser Physics Workshop, Book of Abstracts* / Milošević, Dejan (ur.) Sarajevo : The University of Sarajevo, 2011. $05_08_04 - 05_08_04$ (predavanje, sažetak, znanstveni).

4. Z. Kregar, M. Bišćan, S. Milošević. Spectroscopy of cold plasmas during treatment of polymers under laser irradiation // *20th International Laser Physics Workshop, Book of Abstracts*/ Milošević, Dejan (ur.) Sarajevo : The University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, 2011. $05_08_06 - 05_08_06$ (predavanje, sažetak, znanstveni).

3. Z. Kregar, M. Bišćan, S. Milošević, K. Eleršič, R. Zaplotnik, G. Primc, A. Vesel, U. Cvelbar, M. Mozetič. Optical Emission Characterization Of Extremely Reactive Oxygen Plasma During Treatment Of Graphite Samples // *18th International Scientific Meeting on Vacuum Science and Techinques, Book of abstracts* / Mozetič, Miran ; Vesel, Alenka (ur.) Ljubljana : Slovenian Society for Vacuum Technique, 2011. 49-49 (poster, sažetak, znanstveni).

2. N. Krstulović, K. Salamon, M. Modič, M. Bišćan, O. Milat, S. Milošević. Morphology of thin Ti-films produced by double-pulse laser deposition // *18th International Scientific Meeting on Vacuum Science and Techniques, Book of abstracts* / Mozetič, Miran ; Vesel, Alenka (ur.) Ljubljana : Slovenian Society for Vacuum Technique, 2011. 29-29 (poster, sažetak, znanstveni).

1. M. Bišćan, Z. Kregar, N. Krstulović, S. Milošević. Optical emission spectroscopy of inductively coupled RF methane plasma // *16th International Scientific meeting on vacuum science and technique, Book of Abstracts* / Kovač, Janez ; Mozetič, Miran

(ur.) Ljubljana : Slovenian Society for Vacuum Techniques, 2009. 14-14 (poster, sažetak, znanstveni).

Zahvale

Zahvaljujem svome dragom mentoru dr. sc. Slobodanu Miloševiću na njegovoj strpljivosti, ljubaznosti, poticajima i znanju koje mi je pružao zadnjih nekoliko godina.

Zahvaljujem dragim kolegama Zlatku Kregaru, Nikši Krstuloviću i Domagoju Kosu na pomoći i druženju u uredu, labosu i na svim ostalim mjestima za pamćenje.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Damiru Veži na korisnim savjetima tijekom cijelog studija.

Zahvaljujem dr. sc. Robertu Beucu na zanimljivim diskusijama i znanju koje mi je omogućio vezano uz dvoatomne molekule.

Zahvaljujem ekipi iz podruma i temelja: Ivanu Čičku i Franji Zadravecu na susretljivosti i pomoći pri izradi mehaničkih dijelova. Jozi Zovku na pruženoj ruci, veselju i potpori. Darku Oštarčeviću na pomoći i uputama oko nabave. I hvala vam na delicijama....

Zahvaljujem elektroničarima na popravcima i savjetima.

Zahvaljujem knjižničarkama, Dijani Đuran i Maji Starček, na pomoći oko nabave knjiga i članaka. Pogotovo hvala Maji koja je zaista dala sve od sebe.

Zahvaljujem svim ostalim kolegama s Instituta na korisnim razgovorima, pomoći i druženju. Vašim je zaslugama rad na Institutu bio ugodan.

Hvala dečkima s Ruđera, Lovri i Marku, na druženju i svime što je ono nosilo. Dugo ste me držali.

Hvala braći i sestrama iz Karlovca, svatko od vas je odigrao svoju ulogu da bih ja bio ovdje.

Hvala mojoj obitelji, na ljubavi, strpljivosti, povjerenju i poticajima. Hvala vam puno.

Hvala Antoniji, učinila si da ova godina bude posebna ♡ :)